

Departamento de Engenharia Química

# REVESTIMENTOS HÍBRIDOS DE ELEVADO DESEMPENHO

## APLICAÇÃO A TINTAS INTUMESCENTES

***Joana Catarina Torres Pimenta***

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de  
**DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA**  
pela  
**UNIVERSIDADE DO PORTO**

**Orientadores académicos:**

Fernão Magalhães, Professor Auxiliar (FEUP)  
Jorge Coelho, Professor Auxiliar (FCTUC)

**Orientador empresarial:**

João Machado, Director Técnico de ID (CIN)

2013





## **Agradecimentos**

Agradeço à Fundação de Ciência e Tecnologia (FCT) pela minha Bolsa de Doutoramento em ambiente empresarial (SFRH/BDE/33431/2008). Algumas palavras de agradecimento ao LEPAE, ao DEQ e à FEUP por me fornecerem as condições para desenvolver o meu trabalho.

Gostaria de expressar a minha gratidão ao Prof. Fernão Magalhães, ao Eng. João Machado e ao Prof. Jorge Coelho, meus supervisores, a oportunidade de trabalhar num tema tão interessante.

Muito obrigada Prof. Fernão porque sempre me incentivou e me ajudou a atingir o meu objetivo. Obrigada pelas discussões úteis, pelo seu contínuo interesse no meu trabalho, por ser tão generoso e compreensivo nos tempos mais problemáticos.

Ao Prof. Jorge Coelho agradeço toda a ajuda na implementação do método de DMA para ser utilizado em tintas intumescentes, assim como os conhecimentos na área dos polímeros.

Agradeço à CIN, S.A., na pessoa do Eng. João Machado, pela oportunidade de ter desenvolvido esta bolsa de doutoramento na empresa e pelas condições para desenvolver o meu trabalho. Agradeço à Dra. Etelvina Veludo o apoio prestado ao longo da tese.

Muito obrigada Eng. Carlos Gonçalves por todo o conhecimento transmitido, pelo apoio dado ao projeto e pelo interesse contínuo no meu trabalho. Jordi Berenger y José Vegas, muchas gracias por el reparto de conocimientos, por las reuniones tan útiles y por la disponibilidad siempre demostrada. Obrigada / Gracias compañeros de las intumescentes!

A mis compañeros de trabajo de la Barnices Valentine quiero agradecer por haberme acogido tan bien. Muchas gracias!

Mara Cunha e Sofia Rocha, obrigada pelas colegas de trabalho que foram e pelo apoio dado ao projeto.

Muito obrigada aos meus companheiros de laboratório, pela amizade e apoio. Agradecimentos especiais a Ângela Dias, colega de jornada, e ao Prof. Jorge e Prof. Luisa pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade demonstrada.

Agradeço à Associação Rede de Competência em Polímeros por fornecerem as condições para desenvolver o meu trabalho nos seus laboratórios e ao Eng. José Luis Nogueira a oportunidade de integrar este projeto.

Muito obrigada a todos os meus colegas e amigos que me apoiaram ao longo deste percurso, pelas palavras no momento certo e pelos simples gestos que me ajudaram e incentivaram.

Não posso terminar sem agradecer aos meus pais e à minha irmã o apoio e a paciência ao longo desta etapa que foi o Doutorado. Obrigada por me ajudarem a chegar até aqui e estarem presentes na minha vida.

Por último, mas não menos importante, obrigada Rui por toda a compreensão, apoio, atenção e amor. Obrigada por toda a ajuda e paciência durante a escrita da tese. Obrigada por me ajudares a superar os momentos difíceis sempre com um sorriso. Obrigada por me fazeres sentir especial...

Um agradecimento muito especial e sentido a duas pessoas que me apoiaram sempre para entrar nesta aventura, tiveram um orgulho muito grande em mim e desejaram acompanhar-me neste momento da minha vida... Aos meus avós! Esta tese é dedicada a muitas pessoas queridas para mim, mas em especial a vocês!

*À minha família, ao Rui e  
aos meus Avós...*



## **Prefácio**

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia (LEPAE) e no Laboratório Associação Rede de Competência em Polímeros (ARCP), nas instalações do Departamento de Química da Faculdade de Engenharia Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), entre 2009 e 2012 e sobre a bolsa SFRH/BDE/33431/2008.

Parte dos estudos também foi realizada nos laboratórios de investigação e desenvolvimento da CIN, S.A. e nos laboratórios da Barnices Valentine (empresa do grupo CIN), em Barcelona.





## Conteúdos

ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XXI
GLOSSÁRIO	XXV
RESUMO	XXIX
ABSTRACT	XXXI
RESUMEN	XXXIII

## **1 INTRODUÇÃO** **3**

<b>1.1 TINTAS INTUMESCENTES</b>	<b>3</b>
1.1.1 Tintas de base aquosa e de base solvente	4
1.1.2 Matérias-primas e principais reações químicas	5
1.1.3 Produtos de Proteção Passiva Contra o Fogo alternativos às Tintas Intumescentes	6
1.1.4 Mercado	8
1.1.5 Legislação	10
<b>1.2 REVESTIMENTOS HÍBRIDOS</b>	<b>15</b>
1.2.1 Incorporação de nanopartículas	16
1.2.2 Polimerização em emulsão	17
<b>1.3 MOTIVAÇÃO E ESTRUTURA</b>	<b>18</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>20</b>

## **2 INCORPORAÇÃO DE NANO-SÍLICA EM DISPERSÕES POLIMÉRICAS** **27**

<b>2.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>27</b>
<b>2.1 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>30</b>
<b>2.2. DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE NANO-SÍLICA SIL-1 EM MEIO AQUOSO</b>	<b>33</b>
2.2.1. Dispersão com agitação mecânica	33
2.2.2. Dispersão com emulsionantes e dispersantes	34
2.2.3. Dispersão com sonda de ultra-sons	36
2.2.4. Dispersão com 4-Vinilpiridina	38
<b>2.3. INCORPORAÇÃO DE NANO-SÍLICA EM EMULSÕES POLIMÉRICAS VINÍLICAS</b>	<b>45</b>
2.3.1. Incorporação pré-síntese	47
2.3.1.1. Polimerização com monómeros vinílicos	47
2.3.1.2. Pré-dispersão e polimerização com 4-vinilpiridina	50
2.3.2. INCORPORAÇÃO PÓS-SÍNTESE	53
2.3.2.1. Nano-sílica não funcionalizada (Sil-1)	53
2.3.2.2. Nano-sílica funcionalizada (Sil-2)	55
<b>2.4. CONCLUSÕES</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>57</b>

## **3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E REOLÓGICA DE TINTAS INTUMESCENTES** **63**

<b>3.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>63</b>
<b>3.2. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>64</b>
<b>3.3. RESULTADOS</b>	<b>67</b>
3.3.1. Caracterização dos componentes da formulação	67
3.3.2. Caracterização das tintas intumescentes	74
<b>3.4. CONCLUSÕES</b>	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>85</b>
<b><u>4 INFLUÊNCIA DA NATUREZA QUÍMICA DO LIGANTE NO DESENVOLVIMENTO DA INTUMESCÊNCIA</u></b>	<b><u>91</u></b>
<b>4.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>91</b>
<b>4.2. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>92</b>
<b>4.3. RESULTADOS</b>	<b>93</b>
<b>4.4. CONCLUSÕES</b>	<b>108</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>109</b>
<b><u>5 INCORPORAÇÃO DA NANO-SÍLICA EM TINTAS INTUMESCENTES</u></b>	<b><u>115</u></b>
<b>5.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>115</b>
<b>5.2. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>116</b>
<b>5.3. FORMULAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS TINTAS INTUMESCENTES COM NANO-SÍLICA</b>	<b>120</b>
<b>5.4. CONCLUSÕES</b>	<b>130</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>131</b>
<b><u>6 INFLUÊNCIA DO DIÓXIDO DE TITÂNIO NO DESENVOLVIMENTO DA INTUMESCÊNCIA</u></b>	<b><u>137</u></b>
<b>6.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>137</b>
<b>6.2. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>138</b>
<b>6.3. REAÇÃO DO TiO<sub>2</sub> COM APP</b>	<b>141</b>
<b>6.4. INCORPORAÇÃO DE NANO TiO<sub>2</sub></b>	<b>144</b>
<b>6.5. CONCLUSÕES</b>	<b>151</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>152</b>
<b><u>7 DESENVOLVIMENTO DE NOVAS FORMULAÇÕES</u></b>	<b><u>157</u></b>
<b>7.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>157</b>
<b>7.2. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>159</b>
7.2.1. Análise das formulações comerciais	160
7.2.2. Desenvolvimento de novas formulações	167
7.2.2.1. Formulações preliminares	167
7.2.2.2. Otimização da formulação por planeamento de experiências	176
7.2.2.3. Desenvolvimento de formulações	181
<b>7.3. CONCLUSÕES</b>	<b>232</b>

REFERÊNCIAS	233
<b>8 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO</b>	<b>237</b>

---



## Índice de Figuras

<b>Figura 1. 1</b> – Aspeto da formação da intumescência durante o contato direto com a chama. (adaptado de [14])	4
<b>Figura 1. 2</b> – Reações químicas que ocorrem entre os componentes ativos formadores de intumescência.	5
<b>Figura 1. 3</b> – Aspeto da evolução de um revestimento intumescente: a) temperatura ambiente, b) 500 °C e c) 1000 °C.	6
<b>Figura 1. 4</b> – Estudo de mercado efetuado pela consultora Frost&Sullivan para a evolução dos revestimentos intumescentes (adaptado de [25]).	8
<b>Figura 1. 5</b> - Estudo de mercado efetuado pela consultora Frost&Sullivan para as receitas das empresas de revestimentos intumescentes (adaptado de [25]).	9
<b>Figura 1. 6</b> - Número de publicações no período desde 1980 até 2011 (obtidas no ISI Web of Knowledge, Setembro 2012; palavra chave: Intumescent coating).	10
<b>Figura 1. 7</b> – Perfis metálicos universais de diferentes massividades; a) baixa massividade, b) alta massividade. (adaptado de [12])	11
<b>Figura 1. 8</b> – Curva normalizada para ensaios de resistência ao fogo, ISO 834.	12
<b>Figura 1. 9</b> - Curvas de aquecimento representativas associadas aos diferentes tipos de fogo.	13
<b>Figura 1. 10</b> – Modelo de encapsulação das nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica. Adaptado de [34].	16
<b>Figura 1. 11</b> – Representação das etapas de polimerização em emulsão – Adaptado de fonte anónima, disponível em [36].	18
<b>Figura 2. 1</b> - Métodos e classes de síntese de nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes; II) preparação de nanopartículas in situ e III) Polimerização da matriz in situ. Imagem extraída de [4].	29
<b>Figura 2. 2</b> – Processo de hidrólise à chama utilizada na produção de nano-sílica fumada e respectiva reação química (adaptado de [19]).	30
<b>Figura 2. 3</b> - Representação do 3-Metacriloxi-propiltrimetoxisilano utilizado na funcionalização da nano-sílica fumada.	31
<b>Figura 2. 4</b> – Fórmula de cálculo do teor de resíduos sólidos numa emulsão.	32
<b>Figura 2. 5</b> – Fórmula estrutural da ureia.	35
<b>Figura 2. 6</b> – Distribuição em volume do tamanho de partículas para a mesma dispersão submetida a diferentes tempos de ultra-sons e uma intensidade de 50 % da potência máxima (2,5 % de Sil-1 a pH neutro).	37
<b>Figura 2. 7</b> – Distribuição em volume do tamanho de partículas para a mesma dispersão submetida a diferentes tempos de ultra-sons e uma intensidade de 90 % da potência máxima (2,5 % de Sil-1 a pH neutro).	38
<b>Figura 2. 8</b> – Fórmula estrutural da 4-Vinilpiridina (4VP).	38
<b>Figura 2. 9</b> - Distribuição em volume do tamanho de partículas para uma dispersão com 28 % de Sil-1 estabilizada com 4VP em meio ácido (ensaio 12 da tabela 4).	42
<b>Figura 2. 11</b> – Potencial zeta da dispersão A em função do pH.	44

<b>Figura 2. 12</b> – Potencial zeta da dispersão B em função do pH.	44
<b>Figura 2. 13</b> – Representação esquemática do método de incorporação pós-síntese.	46
<b>Figura 2. 14</b> – Representação esquemática do método de incorporação pré-síntese.	46
<b>Figura 2. 15</b> – Esquema da formulação de uma emulsão viví/veova e modificação com nano-sílica.	47
<b>Figura 2. 16</b> – Instalação experimental para a polimerização em emulsão.	48
<b>Figura 2. 17</b> – Imagem de TEM da emulsão com 2,5 % de Sil-1 (escala:100 nm).	49
<b>Figura 2. 18</b> – Imagem de SEM de filme seco formado a partir da emulsão padrão.	49
<b>Figura 2. 19</b> – Imagem de SEM de filme seco formado a partir da emulsão com Sil-1. (ampliação 100 000X)	49
<b>Figura 2. 20</b> – Imagem de SEM de filme seco formado a partir da emulsão com Sil-2. (ampliação 100 000X)	49
<b>Figura 2. 21</b> – Unidade experimental de síntese de emulsões com reator de 100 ml.	51
<b>Figura 2. 22</b> – Distribuição em volume, a), e em número, b), do tamanho de partícula da emulsão 4VP com 8 % de nano-sílica fumada, após polimerização.	51
<b>Figura 2. 23</b> – Imagem STEM da dispersão de Sil-1 após polimerização de 4VP (ampliação 100 000x).	52
<b>Figura 2. 24</b> – Gráfico da análise termogravimétrica da emulsão de 4VP pré-polimerizada com nano-sílica fumada.	52
<b>Figura 2. 25</b> – Esquema das formulações de uma tinta intumescente base aquosa com e sem adição de aditivo com nano-sílica.	54
<b>Figura 2. 26</b> – Distribuição, em volume, a), e número, b), do tamanho de partículas do aditivo com 6 % de nano-sílica Sil-1.	54
<b>Figura 2. 27</b> – Imagem de STEM da resina VA modificada com Sil-2 (escala: 500 nm).	55
<b>Figura 3. 1</b> – Perfil de temperatura dentro do forno durante um teste de isolamento térmico.	65
<b>Figura 3. 2</b> – Exemplo de estrutura de aço em forma de “T” dentro do forno após um teste de isolamento térmico. Observe a restante espuma branca intumescente.	66
<b>Figura 3. 3</b> – Termograma de DSC para mistura de APP e PER.	68
<b>Figura 3. 4</b> – Resultados de TGA para mistura de APP e PER.	69
<b>Figura 3. 5</b> – Termograma de DSC para MEL.	69
<b>Figura 3. 6</b> – Resultados de TGA para MEL.	70
<b>Figura 3. 7</b> – Termogramas de DSC para os ligantes A e B.	71
<b>Figura 3. 8</b> – Curvas de TGA para os ligantes A e B.	71
<b>Figura 3. 9</b> – Dependência com a temperatura do ângulo de desfasamento $\delta$ e do módulo elástico de cisalhamento $G'$ para o ligante A, medidos a 1 Hz (símbolos de sólidos) e 10 Hz (símbolos vazios).	73
<b>Figura 3. 10</b> – Dependência com a temperatura do ângulo de desfasamento $\delta$ e do módulo elástico de cisalhamento $G'$ para o ligante B, medidos a 1 Hz (símbolos de sólidos) e 10 Hz (símbolos vazios).	74
<b>Figura 3. 11</b> – Resultados de TGA para as tintas com os ligantes A e B.	75
<b>Figura 3. 12</b> – Histórico das curvas de temperaturas obtidas no teste de isolamento térmico para as tintas C_A e C_B.	76

<b>Figura 3. 13</b> – Imagens representativas de termo microscopia para a tinta C_A a diferentes temperaturas (1: 200 °C, 2: 250 °C, 3: 300 °C, 4: 351 °C, 5: 400 °C, 6: 500 °C, 7: 700 °C, 8: 800 °C).	78
<b>Figura 3. 14</b> – Imagens representativas de microscopia térmica para a tinta C_B a diferentes temperaturas (1: 200 °C, 2: 250 °C, 3: 300 °C, 4: 331 °C, 5: 400 °C, 6: 500 °C, 7: 700 °C, 8: 800 °C).	79
<b>Figura 3. 15</b> – Área projetada do material intumescente em função da temperatura monitorizada para a análise de imagens dos vídeos de microscopia térmica efectuada nas tintas C_A e C_B.	80
<b>Figura 3. 16</b> – Imagens SEM da superfície da intumescência das tintas C_A e C_B (1000 x ampliação).	81
<b>Figura 3. 17</b> – Resultados de DMA para a tinta F_A medida a 1 Hz (linha grossa) e 10 Hz (linha fina).	83
<b>Figura 3. 18</b> – Resultados de DMA para a tinta F_B medida a 1 Hz (linha grossa) e 10 Hz (linha fina).	84
<b>Figura 4. 1</b> – Termogramas de DSC para as resinas V1, VV1 and VV2.	94
<b>Figura 4. 2</b> – Termogramas de DSC para as resinas A1, EA1 e EA2.	94
<b>Figura 4. 3</b> – (a) Curvas de TG para todas as resinas estudadas. (b) Primeiras derivadas das curvas de TG.	96
<b>Figura 4. 4</b> – (a) Curvas de TG para a mistura VV2+APP e componentes individuais. A curva “teórica” corresponde à combinação das curvas de VV2 e APP. (b) Como a anterior, para a mistura EA2+APP.	97
<b>Figura 4. 5</b> – (a) Curvas de TGA para as tintas intumescentes estudadas. (b) Primeiras derivadas das curvas de TGA.	98
<b>Figura 4. 6</b> – Imagens SEM das superfícies das espumas intumescentes para as tintas em estudo (Ampliação 1000 x).	100
<b>Figura 4. 7</b> – Histórico de curvas de temperatura obtidas nos testes de isolamento térmico.	101
<b>Figura 4. 8</b> – Imagens representativas de microscopia térmica para a tinta C_VV2 a diferentes temperaturas (1: 200 °C, 2: 252 °C, 3: 301 °C, 4: 327 °C, 5: 400 °C, 6: 500 °C, 7: 700 °C, 8: 800 °C).	103
<b>Figura 4. 9</b> – (a) Imagens representativas de microscopia térmica para a tinta C_EA2 a diferentes temperaturas (1: 200 °C, 2: 254 °C, 3: 301 °C, 4: 350 °C). (b) Sequência de imagens exemplificando a formação de largas bolhas e colapso (1: 285 °C, 2: 290 °C, 3 e 4: 293 °C).	104
<b>Figura 4. 10</b> – Dependência com a temperatura do ângulo de desfasamento $\delta$ e do módulo elástico de cisalhamento $G'$ para o ligante VV2, medidos a 1 Hz (símbolos de sólidos) e 10 Hz (símbolos vazios).	106
<b>Figura 4. 11</b> – Dependência com a temperatura do ângulo de desfasamento $\delta$ e do módulo elástico de cisalhamento $G'$ para o ligante EA2, medidos a 1 Hz (símbolos de sólidos) e 10 Hz (símbolos vazios).	107
<b>Figura 5. 1</b> – Imagem de edifícios em fase de colapso provocado pelo fogo (esquerda) e de estruturas metálicas protegidas por uma pintura intumescente durante um incêndio (direita) (adaptado de [1-3]).	115
<b>Figura 5. 2</b> - Figura esquemática do ensaio de Resistência ao Impacto.	118
<b>Figura 5. 3</b> – Imagem do interior do forno da BV com os queimadores em funcionamento.	119
<b>Figura 5. 4</b> – Viga metálica com Perfil UPN.	119
<b>Figura 5. 5</b> – Resultados de TGA das tintas com diferentes percentagens de sil-1.	121
<b>Figura 5. 6</b> - Resultados de TGA da mistura de APP com Sil-1 e comparação com o APP, Sil-1 e o resultado teórico esperado.	122

<b>Figura 5. 7</b> - Resultados de TGA da mistura de APP, PER e Sil-1 e comparação com a mistura de APP e PER e os compostos APP, PER e Sil-1.	123
<b>Figura 5. 8</b> - Resultados do impacto causado por um corpo de 20 mg às espumas formadas pelas tintas TS-0 %, TS-0,5 %, TS-1 % e TS-2 %.	125
<b>Figura 5. 9</b> - Imagem do interior da mufla do perfil em forma de “T” protegida por fibra de vidro.	126
<b>Figura 5. 10</b> – Curvas da análise de Resistência Térmica das tintas com 0, 0,5, 1 e 2 % de nano-sílica.	126
<b>Figura 5. 11</b> - Curvas da análise de Resistência Térmica das tintas TS-0 % e TS-1 %.	128
<b>Figura 5. 12</b> - Perfil metálico da tinta TS-0 % (a) e TS-0,5 % (b) após o teste de resistência térmica.	129
<b>Figura 5. 13</b> - Imagem de SEM da superfície das espumas carbonosas formadas pelas tintas a) TS-0 %, b) TS-0,5 %, c) TS-1 % e d) TS-2 %. (ampliação 100 000X)	130
<b>Figura 6. 1</b> – Imagem da escala de cor de uma espuma intumescente expandida de acordo com a curva de temperatura de resistência ao fogo, ISO 834.	137
<b>Figura 6. 2</b> - Curvas de análise termogravimétrica das misturas de APP com TiO <sub>2</sub> . Os números na legenda designam a massa do componente correspondente na mistura.	142
<b>Figura 6. 3</b> - Curvas de análise termogravimétrica das misturas de APP, PER e TiO <sub>2</sub> .	143
<b>Figura 6. 4</b> – Imagem das espumas formadas pelas misturas de APP, PER e TiO <sub>2</sub> variando as percentagens de TiO <sub>2</sub> .	143
<b>Figura 6. 5</b> – Curvas de análise termogravimétrica das misturas de APP, PER, TiO <sub>2</sub> e nano TiO <sub>2</sub>	144
<b>Figura 6. 6</b> - Imagem das espumas formadas pelas misturas de APP e PER com TiO <sub>2</sub> , nano TiO <sub>2</sub> e o efeito conjugado dos dois titânios.	145
<b>Figura 6. 7</b> - Curvas de análise termogravimétrica das tintas T_TiO <sub>2</sub> e T_nanoTiO <sub>2</sub> .	145
<b>Figura 6. 8</b> - Resultados do impacto causado por um corpo de 20 mg às estumas formadas pelas tintas TS-0 %, TS-0,5 %, TS-1 % e TS-2 %.	147
<b>Figura 6. 9</b> - Curvas da análise de Resistência Térmica da Tinta_TiO <sub>2</sub> e da Tinta_nanoTiO <sub>2</sub> .	148
<b>Figura 6. 10</b> – Imagem de um ensaio de isolamento térmico com as arestas do provete protegidas com lâ de vidro.	149
<b>Figura 6. 11</b> - Curvas da análise de Resistência Térmica da Tinta_TiO <sub>2</sub> e da Tinta_nanoTiO <sub>2</sub> dos provetes protegidos com lâ de vidro.	149
<b>Figura 6. 12</b> - Perfil metálico da tinta Tinta_nanoTiO <sub>2</sub> após o teste de resistência térmica.	150
<b>Figura 6. 13</b> - Curvas da análise de resistência térmica da Tinta_nanoTiO <sub>2</sub> .	150
<b>Figura 7. 1</b> – Imagem esquemática do comportamento da grafite expansível sujeita ao aumento de temperatura. (Imagem adaptada de [7])	157
<b>Figura 7. 2</b> - Curvas da análise calorimétrica (DSC) das tintas P e N, em atmosfera de azoto.	160
<b>Figura 7. 3</b> – Curvas das análises realizadas em TGA às tintas P e N.	161
<b>Figura 7. 4</b> – Curvas das derivadas das análises realizadas em TGA às tintas P e N.	162
<b>Figura 7. 5</b> – Provete de aço, com os termopares soldados, pintado com uma tinta intumescente.	162
<b>Figura 7. 6</b> – Imagem do forno (exterior e interior).	163
<b>Figura 7. 7</b> – Curvas da análise de isolamento térmico das tintas P e N.	163



<b>Figura 7. 8</b> – Curvas da análise de isolamento térmico das tintas P e C.	164
<b>Figura 7. 9</b> – Perfis metálicos das tintas C (à esquerda) e P (à direita), após o teste de isolamento térmico.	164
<b>Figura 7. 10</b> – Curva de aquecimento no interior da mufla.	165
<b>Figura 7. 11</b> – Imagem de SEM do interior das espumas carbonosas formadas pelas tintas a) N e b) P. (ampliação 1 000X)	167
<b>Figura 7. 12</b> – Imagens de SEM do interior das espumas carbonosas formadas pela tintas N, P, PD, PDS (ampliação 100 000X) e G3 (ampliação 100X).	171
<b>Figura 7. 13</b> – Curvas da análise de isolamento térmico das tintas P, N, PD e PDS.	173
<b>Figura 7. 14</b> – Curvas da análise de isolamento térmico das tintas P, C, PD e PDS.	174
<b>Figura 7. 15</b> – Perfil metálico da tinta PDS após o teste de isolamento térmico.	175
<b>Figura 7. 16</b> – Perfil metálico da tinta PD após o teste de isolamento térmico.	175
<b>Figura 7. 17</b> – Imagem do interior do forno.	177
<b>Figura 7. 18</b> – Imagem da vista superior no interior do forno.	178
<b>Figura 7. 19</b> – Estrutura metálica de um perfil em forma de “T”	182
<b>Figura 7. 20</b> – Teste de isolamento térmico das tintas V6, V9, V10 e V11 realizado na mufla da FEUP.	183
<b>Figura 7. 21</b> – Aspeto da estrutura metálica “T”, protegida com a tinta V9, após o teste de isolamento térmico na mufla da FEUP.	183
<b>Figura 7. 22</b> – Teste de isolamento térmico das tintas V6, V9, V10 e V11 realizado no forno da BV.	184
<b>Figura 7. 23</b> – Aspeto da estrutura metálica perfil UPN, protegida com a tinta V9, após o teste de isolamento térmico no forno da BV.	185
<b>Figura 7. 24</b> – Aspeto da estrutura metálica perfil UPN, protegida com a tinta V10, após o teste de isolamento térmico no forno da BV.	185
<b>Figura 7. 25</b> – Teste de isolamento térmico das tintas V12, V13, V14 e V15 realizado na mufla da FEUP.	189
<b>Figura 7. 26</b> – Teste de isolamento térmico das tintas V12, V13, V14 e V15 realizado na mufla da FEUP.	190
<b>Figura 7. 27</b> – Perfil metálico da tinta aquosa V15 após o teste de isolamento térmico a 60 minutos com 2000 $\mu\text{m}$ .	191
<b>Figura 7. 28</b> – Perfil metálico da tinta base solvente após o teste de isolamento térmico a 60 minutos com 2000 $\mu\text{m}$ .	192
<b>Figura 7. 29</b> – Perfil metálico da tinta V15 após o teste de isolamento térmico no forno do ensaio oficial com 700 $\mu\text{m}$ – Resistência R30.	193
<b>Figura 7. 30</b> – Perfil metálico da tinta SG após o teste de isolamento térmico no forno do ensaio oficial com 700 $\mu\text{m}$ – Resistência R30.	193
<b>Figura 7. 31</b> – Teste de isolamento térmico das tintas N, P e V15 realizado na mufla da FEUP.	194
<b>Figura 7. 32</b> – Gráfico do teste de Resistência ao impacto para as tintas P, SG, N e V15.	196
<b>Figura 7. 33</b> – Gráfico do teste de isolamento térmico das tintas V15, P, N e SG.	197
<b>Figura 7. 34</b> – Representação esquemática do comportamento da espuma carbonosa com o aumento da temperatura.	197

<b>Figura 7. 35</b> – Curvas de análise termogravimétrica para as tintas SG, P, N e V15.	199
<b>Figura 7. 36</b> – Curvas das derivadas da análise termogravimétrica, realizadas em TGA, das tintas SG, P, N e V15.	199
<b>Figura 7. 37</b> – Curvas da análise calorimétrica (DSC) das tintas SG, V15, P e N, em atmosfera de azoto.	200
<b>Figura 7. 38</b> – Imagem de SEM da superfície das espumas carbonosas formadas pelas tintas N, P, SG e V15.	200
<b>Figura 7. 39</b> – Evolução da tinta V15 ao longo do teste de termo microscopia.	201
<b>Figura 7. 40</b> – Relação dos resultados de TGA da tinta V15 com as imagens apresentadas na Figura 7. 39, representadas pelos números marcados no gráfico.	201
<b>Figura 7. 41</b> – Evolução da tinta SG ao longo do teste de termo microscopia.	202
<b>Figura 7. 42</b> – Análise de TGA da tinta SG com os valores de temperatura associados à Figura 7. 41, representados pelos números marcados no gráfico.	202
<b>Figura 7. 43</b> – Gráfico do teste de isolamento térmico das tintas V15, V16 e V17.	203
<b>Figura 7. 44</b> – Resultados do teste RI das tintas V15, V16 e V17.	205
<b>Figura 7. 45</b> – Curvas da análise termogravimétrica, realizadas em TGA, dos caulinos hidratados.	206
<b>Figura 7. 46</b> – Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas mais relevantes até à formulação V20.	207
<b>Figura 7. 47</b> – Resultados do teste RI das tintas V15, V19 e V20.	208
<b>Figura 7. 48</b> – Curvas do teste de isolamento térmico da tinta V20.	208
<b>Figura 7. 49</b> - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V15, V20, V23, V24, V25 e V26.	211
<b>Figura 7. 50</b> - Resultados do teste RI das tintas V15, V23, V24, V25,V26 e V20.	211
<b>Figura 7. 51</b> - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V15, V20, V23, V24, V25 e V26.	212
<b>Figura 7. 52</b> - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V20, V25, V27, V28, V29 e V30.	216
<b>Figura 7. 53</b> - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V20, V25, V27, V28, V29 e V30.	216
<b>Figura 7. 54</b> - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V25, V27, V28, V29 e V30.	217
<b>Figura 7. 55</b> - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V26, V31, V32, V33 e V35.	220
<b>Figura 7. 56</b> - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V31, V32, V33 e V35.	222
<b>Figura 7. 57</b> - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V36 e V37.	225
<b>Figura 7. 58</b> - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V36, V37e V38.	225
<b>Figura 7. 59</b> - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V39, V40 e V41.	228
<b>Figura 7. 60</b> - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V39, V40 e V41.	229
<b>Figura 7. 61</b> – Imagem de um ensaio de RT na mufla com o T’ protegido lateralmente por placas de lã de vidro.	230
<b>Figura 7. 62</b> - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V41 e PA.	231





## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2. 1</b> – Características das nano-sílicas utilizadas no projeto.	31
<b>Tabela 2. 2</b> – Aspeto de uma dispersão aquosa de Sil-1 com diferentes percentagens mássicas.	34
<b>Tabela 2. 3</b> – Estudo do efeito da tixotropia da Sil-1 em água com alguns dispersantes e emulsionantes.	35
<b>Tabela 2. 4</b> – Experiências efetuadas com a sonda de ultra-sons para potências de 50 e 90 % e tempos de 0, 0,5, 1 e 2 minutos.	36
<b>Tabela 2. 5</b> – Estudos de estabilização de uma dispersão de Sil-1 com E1.	40
<b>Tabela 2. 6</b> - Estudos de estabilização de uma dispersão de Sil-1 com 4VP, Ureia e PVA.	41
<b>Tabela 2. 7</b> - Estudos de estabilização de uma dispersão de Sil-1 com o efeito do pH.	42
<b>Tabela 2. 8</b> – Estabilidade ao aumento do pH de uma dispersão de nano-sílica com 8 % de Sil-1 (A).	43
<b>Tabela 2. 9</b> – Estabilidade ao aumento do pH de uma dispersão de nano-sílica com 8 % de Sil-1 e 4 % de 4VP (B).	43
<b>Tabela 3. 1</b> – Composição da tinta intumescente em termos de quantidades de componentes.	64
<b>Tabela 3. 2</b> – Resultado do teste de espessura de intumescência para as tintas C_A e C_B.	75
<b>Tabela 4. 1</b> – Natureza química das resinas utilizadas nas formulações das tintas intumescentes.	93
<b>Tabela 4. 2</b> – Resultados do teste de espessura de intumescência para as tintas intumescentes obtidas com as resinas V1, VV1 e VV2.	99
<b>Tabela 4. 3</b> – Resultados do teste de espessura de intumescência para as tintas intumescentes obtidas com as resinas A1, EA1 and EA2.	100
<b>Tabela 5. 1</b> – Composição de tintas intumescentes em termos de materiais.	120
<b>Tabela 5. 2</b> – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.	124
<b>Tabela 5. 3</b> - Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de resistência térmica.	127
<b>Tabela 5. 4</b> - Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de resistência térmica.	127
<b>Tabela 6. 1</b> – Características do TiO <sub>2</sub> e do nano TiO <sub>2</sub> em estudo nas formulações de tintas.	139
<b>Tabela 6. 2</b> – Composição das formulações das tintas intumescentes.	139
<b>Tabela 6. 3</b> - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.	146
<b>Tabela 6. 4</b> - Taxa de aquecimento dos provetes durante o teste de RT.	147
<b>Tabela 6. 5</b> - Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de resistência térmica.	148
<b>Tabela 6. 6</b> - Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de resistência térmica.	150
<b>Tabela 7. 1</b> – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.	166
<b>Tabela 7. 2</b> – Dados obtidos no teste de resistência ao impacto.	166
<b>Tabela 7. 3</b> – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.	169
<b>Tabela 7. 4</b> – Valores de medições das profundidades causados pela força de impacto.	172
<b>Tabela 7. 5</b> – Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de isolamento térmico.	174

<b>Tabela 7. 6</b> – Formulações das tintas estudadas no desenho de experiências com base nos valores mínimos (min.) e máximos (máx.) utilizados.	177
<b>Tabela 7. 7</b> – Tempos obtidos no teste de isolamento térmico.	178
<b>Tabela 7. 8</b> – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, dureza, aspeto e arestas fissuradas.	179
<b>Tabela 7. 9</b> – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura e resistência ao impacto (massa de impacto 50g).	180
<b>Tabela 7. 10</b> – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura e resistência ao impacto (massa de impacto 50g).	182
<b>Tabela 7. 11</b> – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo para atingir os 500 °C e arestas fissuradas.	184
<b>Tabela 7. 12</b> – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para a tinta PD, PDS, V6 e V9.	187
<b>Tabela 7. 13</b> – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura e resistência ao impacto (massa de impacto 20g).	188
<b>Tabela 7. 14</b> – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para a tinta V12, V13, V14 e V15.	188
<b>Tabela 7. 15</b> – Teste de isolamento térmico das tintas P, V6, V9, V10, V11, V12, V13, V14 e V15 realizado na mufla da FEUP.	189
<b>Tabela 7. 16</b> – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo para atingir os 500 °C e arestas fissuradas.	191
<b>Tabela 7. 17</b> – Caracterização do teste de isolamento térmico para estruturas pintadas com 2000 µm de tinta e Caracterização da espuma formada.	192
<b>Tabela 7. 18</b> – Teste de isolamento térmico efetuado no forno do ensaio certificado (Madrid) com as tintas V15 e SG	193
<b>Tabela 7. 19</b> – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.	195
<b>Tabela 7. 20</b> – Espessura das espumas carbonosas após o teste de RT.	198
<b>Tabela 7. 21</b> – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.	204
<b>Tabela 7. 22</b> – Descrição dos caulinos testados em termos de tamanho, % de matéria e absorção ao óleo.	205
<b>Tabela 7. 23</b> – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.	207
<b>Tabela 7. 24</b> - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V23, V24, V25 e V26.	210
<b>Tabela 7. 25</b> - Taxa de aquecimento dos provetes durante o teste de RT.	213
<b>Tabela 7. 26</b> - Caracterização da espuma carbonosa após o teste de RT de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e gretas.	214
<b>Tabela 7. 27</b> - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V27, V28, V29 e V30.	215
<b>Tabela 7. 28</b> - Taxa de aquecimento dos provetes durante o teste de RT.	218
<b>Tabela 7. 29</b> - Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e gretas.	219

<b>Tabela 7. 30</b> - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V27, V28, V29 e V30.	221
<b>Tabela 7. 31</b> - Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo a que atinge os 500 °C e ocorrência de gretas.	223
<b>Tabela 7. 32</b> - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V36 e V37.	224
<b>Tabela 7. 33</b> - Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e gretas.	226
<b>Tabela 7. 34</b> - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V39, V40 e V41.	228
<b>Tabela 7. 35</b> - Caracterização da espuma intumescente de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e gretas.	230
<b>Tabela 7. 36</b> - Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e 550 °C.	231





## Glossário

APP	Polifosfato de amónio
BV	Barnices Valentine
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
CF	Corta-Fogo
CIF	Composto inorgânico fosfatado
CS	Composto de siloxano
CTCV	Centro Tecnológico da Cerâmica e Vidro
DMA	Análise mecânica dinâmica
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DTP	Distribuição do tamanho de partícula
Emulsionante 1	Álcool etóxilado, tensioativo não iónico
Emulsionante 2	Tensioativo iónico
FV	Fibra de vidro
FR	Retardante de chama
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
GE	Grafite expansível
IT	Teste de isolamento térmico
MEL	Melamina
MEMO	3-Metacriloxi-propiltrimetoxisilano
MMA	Metacrilato de metilo
MPS	3-(trimetoxisilil)propil metacrilate
NaOH	Hidróxido de sódio
nTiO <sub>2</sub>	Nano dióxido de titânio
PC	Para-Chamas

PER	Pentaeritritol
PMMA	Poli(metilmetacrilato)
PVA	Álcool polivinílico
RHED	Revestimentos Híbridos de Elevado Desempenho
RI	Resistência ao impacto
RT	Resistência térmica
R30	Resistência ao fogo de 30 minutos
R60	Resistência ao fogo de 60 minutos
R90	Resistência ao fogo de 90 minutos
R120	Resistência ao fogo de 120 minutos
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
Sil-1	Nano-silica não funcionalizada
Sil-2	Nano-silica funcionalizada
Tan ( $\delta$ )	Fator de dissipação
TEM	Microscopia eletrônica de transmitância
TGA	Análise termogravimétrica
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
4VP	4-vinil piridina





## Resumo

A segurança de edifícios é um assunto que tem recebido uma crescente atenção. As tintas intumescentes podem ter um importante papel nesta área, como estratégia efetiva para a proteção passiva contra o fogo de substratos como metal, madeira e têxteis.

A temperaturas suficientemente elevadas, as tintas intumescentes desenvolvem uma espuma carbonosa de baixa condutividade térmica. Este fenómeno acontece devido à presença de três componentes reativos típicos: um ácido catalítico (polifosfato de amónio, APP), uma fonte de carbono (pentaeritritol, PER) e um agente expensor (melamina, MEL). Quando o filme de tinta atinge aproximadamente os 200 °C, o APP decompõe-se em ácido fosfórico e reage com o PER, formando um resíduo carbonizado. Aos 300 °C começa a degradação da MEL, libertando gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{N}_2$ ) que originam a formação e expansão da espuma carbonosa.

O objetivo desta tese foi, em primeiro lugar, avaliar como o desempenho de tintas intumescentes de base aquosa é afetado por diferentes fatores associados à sua formulação. O propósito final centrou-se na obtenção de formulações melhoradas, desenvolvidas com base no conhecimento adquirido. Foram analisados diversos aspetos, como a proporção dos componentes reativos, a natureza química do ligante polimérico e o teor em cargas inorgânicas como o dióxido de titânio e a sílica nanoparticulada.

A completa caracterização das formulações intumescentes é essencial para a compreensão e desenvolvimento de uma tinta de elevado desempenho. A implementação de novos testes ou mesmo a adaptação de métodos utilizados noutras áreas assumiu um papel relevante no desenvolvimento de novas formulações. Os revestimentos foram caracterizados em termos de morfologia de intumescimento, degradação térmica, comportamento reológico e desempenho de isolamento térmico. Informações adicionais foram obtidas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) das resinas e componentes reativos. A técnica de microscopia térmica (adaptada para o estudo das tintas intumescentes) combinada com a análise de imagem digital forneceu informações relevantes sobre o desenvolvimento da espuma carbonizada ao longo do aumento de temperatura. A caracterização reológica dos ligantes e das tintas, obtida por reometria e análise mecânica dinâmica, respetivamente, também foi um teste muito importante que permitiu analisar a influência do ligante nas formulações intumescentes.

O desenvolvimento de um processo que permita a incorporação de óxidos metálicos nanoparticulados em matrizes poliméricas, com o objetivo de aplicação em tintas intumescentes

de forma a melhorar a sua resistência mecânica e isolamento térmico ao fogo, foi estudado no âmbito desta tese. A incorporação de nano-sílica na matriz polimérica e a sua distribuição homogênea contribui para uma estrutura fortemente consolidada. Assim, neste projeto, foram estudados dois tipos de abordagens: o método de incorporação pré-síntese e incorporação pós-síntese. O método de incorporação pós-síntese demonstrou ser o método mais eficiente para a incorporação de nano-sílica fumada numa formulação intumescente. A influência deste material inorgânico no desempenho de tintas intumescentes foi estudada, tendo-se observado que contribui para o aumento da dureza da espuma, mas em excesso prejudica a sua expansão. Além disso, foram avaliadas as interações que ocorrem entre o polifosfato de amónia, o pentaeritritol e a nano-sílica pelo uso de termogravimetria.

O dióxido de titânio, tal como a nano-sílica, também reage com o APP. Por isso, investigou-se a reação entre o APP, o  $\text{TiO}_2$  e o nano  $\text{TiO}_2$  e avaliou-se a formação de produto inorgânico a elevadas temperaturas. A influência da formação deste material inorgânico, derivado do  $\text{TiO}_2$  e do nano  $\text{TiO}_2$ , numa tinta intumescente foi estudada de acordo com os métodos de caracterização implementados. A incorporação de dióxido de titânio nanoparticulado permite obter um maior rendimento na obtenção de resíduo inorgânico termicamente estável, contribuindo para a minimização da contração da espuma isolante na fase final do processo de intumescência, após a decomposição do material carbonoso. A substituição total do dióxido de titânio da formulação por nano  $\text{TiO}_2$  não é viável, pois prejudica muito negativamente o crescimento da espuma. No entanto, uma substituição parcial permite obter um bom compromisso entre aumento da quantidade de produto inorgânico e desenvolvimento da intumescência.

Além destes estudos, foi desenvolvido um extenso trabalho no sentido de otimizar/melhorar a formulação de uma tinta intumescente já existente, tendo-se testado a incorporação de diversos materiais existentes no mercado.

Em conclusão, o objetivo de desenvolver uma tinta intumescente de elevado desempenho, com um bom comportamento térmico e mecânico foi atingido. O conhecimento adquirido com os estudos efetuados e com a implementação dos diversos métodos de análise permitiu produzir uma tinta com um bom comportamento de resistência ao fogo.

## Abstract

Buildings Safety is an issue that has received increasing attention, where the intumescent coatings may play an important role in a strategy for effective passive fire protection of substrates including metal, wood and textiles.

At sufficiently high temperatures, the intumescent coatings develop a carbonaceous foam of low thermal conductivity. This is due to the presence of three typical reactive components: an acid catalyst (ammonium polyphosphate, APP), a carbon source (pentaerythritol, PER) and an expansion agent (melamine, MEL). When the coating film reaches approximately 200 °C, the APP decomposes to phosphoric acid and reacts with the PER, forming a char. When reaching 300 °C MEL degradation starts, releasing gases (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>) which cause formation and expansion of the carbonaceous foam.

The aim of this thesis was, firstly, to evaluate how the performance of water-based intumescent coatings is affected by different factors associated with its formulation. The ultimate purpose was to obtain improved formulations, based on the acquired knowledge. Several aspects were analyzed, as the proportion of the reactive components, the chemical nature of the polymeric binder and the content of inorganic fillers such as titanium dioxide and silica in nano-particles.

The complete characterization of the intumescent formulations is essential to the comprehension and development of a high performance coating. The implementation of new tests or even adaptation of methods used in other areas assumed a major role in the development of new formulations. The coatings were characterized in terms of intumescent morphology, thermal degradation, rheological behavior and thermal insulation performance. Additional information was obtained from differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) done on the resins and on the reactive components. The thermal microscopy technique (adapted for the study of intumescent coatings), combined with digital image analysis, provided relevant information on the development of the carbonized foam along the temperature increase. The rheological characterization of the binders and coatings, obtained from rheometry and dynamic mechanical analysis, respectively, were also very important tests, that allowed analyzing the influence of the binder on intumescent formulations.

The development of a process which allows incorporation of metal oxide nanoparticles in polymer matrices, aiming application in waterborne intumescent coatings to improve mechanical resistance and heat insulation under fire exposure, has also been studied in this

thesis. Incorporation of nano-silica in the polymer matrix and its homogeneous distribution contributes to a consolidated foam structure. Two types of approaches were studied: pre-synthesis and post-synthesis incorporation. Post-synthesis incorporation proved to be the most efficient method for introducing nanoparticulated fumed silica in an intumescent formulation. The influence of this inorganic material on the performance of intumescent coatings was studied, and it was shown that it contributes to increasing the hardness of the foam, but when in excess it impairs its expansion. Furthermore, the interactions that occur between the ammonium polyphosphate, pentaerythritol and nano-silica were evaluated by thermogravimetry.

Titanium dioxide, such as nano-silica, reacts with APP. Therefore, the reaction between APP, nano-TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> was also investigated. The formation of inorganic material at high temperatures, derived from TiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub>, in an intumescent coating was studied using the implemented characterization methods. The incorporation of titanium dioxide nanoparticles allows a higher yield of thermally stable inorganic residue, contributing to minimize the foam shrinkage in the final stage of the intumescence process, after decomposition of the carbonaceous material. Total replacement of titanium dioxide in the formulation by nano-TiO<sub>2</sub> is not feasible, since it affects quite adversely the growth of the foam. However, partial substitution gives a good compromise between increasing the amount of inorganic product formed and the intumescence development.

In addition to these studies, extensive work has been performed in order to optimize / enhance the formulation of an existing intumescent coating, having been tested the incorporation of various materials on the market.

In conclusion, the aim of developing a high performance intumescent coating, with good mechanical and thermal behavior was achieved. The knowledge gained from the studies conducted and the implementation of the various analysis methods allowed the development of a paint with a good fire protection behavior.



## Resumen

La seguridad de edificios es un asunto que ha recibido una creciente atención. Las pinturas intumescentes pueden tener un importante papel en esta área, como estrategia efectiva para la protección pasiva contra el fuego de sustratos como metal, madera y textiles.

A temperaturas suficientemente elevadas, las pinturas intumescentes desarrollan una espuma carbonosa de baja conductividad térmica. Esto ocurre por la presencia de tres componentes reactivos típicos: un ácido catalítico (polifosfato de amonio, APP), una fuente de carbono (pentaeritritol, PER) y un agente expansivo (melamina, MEL). Cuando la película de pintura alcanza aproximadamente los 200°C, el APP se descompone en ácido fosfórico y reacciona con el PER, formando un residuo carbonizado. A los 300°C comienza la degradación de la MEL, liberando gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2$ ) que originan la formación y expansión de la espuma carbonosa.

El objetivo de esta tesis fue, en primer lugar, evaluar como el desempeño de las pinturas intumescentes de base agua es afectado por diferentes factores asociados a su formulación. El propósito final fue la obtención de formulaciones mejoradas, desarrolladas con base en el conocimiento adquirido. Fueron analizados diversos aspectos, como la proporción de los componentes reactivos, la naturaleza química del ligante polimérico y el contenido en cargas inorgánicas como el dióxido de titanio y la sílica nanoparticulada.

La completa caracterización de las formulaciones intumescentes es esencial para la comprensión y desarrollo de una pintura de elevado desempeño. La implementación de nuevas pruebas o aún la adaptación de métodos utilizados en otras áreas tuvieron un papel relevante en el desarrollo de nuevas formulaciones. Los revestimientos fueron caracterizados en términos de morfología de la intumescencia, degradación térmica, comportamiento reológico y desempeño de aislamiento térmico. Informaciones adicionales fueron obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) de las resinas y componentes reactivos. La técnica de microscopia térmica (adaptada para el estudio de las pinturas intumescentes) junto con el análisis de imagen digital suministró informaciones relevantes sobre el desarrollo de la espuma carbonizada durante el aumento de temperatura. La caracterización reológica de los ligantes y de las pinturas, obtenida por reometría y análisis mecánico dinámica, respectivamente, también fue una prueba muy importante que permitió analizar la influencia del ligante en las formulaciones intumescentes.

El desarrollo de un proceso que permita la incorporación de óxidos metálicos nanoparticulados en matrices poliméricas, con el objetivo de aplicación en pinturas intumescentes de forma de

mejorar su resistencia mecánica y aislamiento térmico al fuego, fue estudiado en el ámbito de esta tesis. La incorporación de nano-sílica en la matriz polimérica y su distribución homogénea contribuye en una estructura fuertemente consolidada. Así, en este proyecto fueron estudiados dos tipos de técnicas: el método de incorporación pre-síntesis e incorporación post-síntesis. El método de incorporación post-síntesis demostró ser el método más eficiente para la incorporación de nano-sílica fumada en una formulación intumescente. La influencia de este material inorgánico en el desempeño de pinturas intumescentes fue estudiada, habiéndose observado que contribuye para el aumento de la dureza de la espuma, pero en exceso perjudica su expansión. Además de eso, fueron evaluadas las interacciones que ocurren entre el polifosfato de amonio, el pentaeritritol y la nano-sílica por el uso de termogravimetría.

El dióxido de titanio, tal como la nano-sílica, también reacciona con el APP. Por eso, se investigó la reacción entre el APP, el  $\text{TiO}_2$  y el nano  $\text{TiO}_2$  y se evaluó la formación de producto inorgánico a elevadas temperaturas. La influencia de la formación de este material inorgánico, derivado del  $\text{TiO}_2$  y del nano  $\text{TiO}_2$ , en una pintura intumescente fue estudiada en consonancia con los métodos de caracterización implementados. La incorporación de dióxido de titanio nanoparticulado permite obtener un mayor rendimiento en la obtención de residuo inorgánico térmicamente estable, contribuyendo para la minimización de la contracción de la espuma aislante en la fase final del proceso de intumescencia, después de la descomposición del material carbonoso. La sustitución total del dióxido de titanio de la formulación por nano  $\text{TiO}_2$  no es viable, pues perjudica muy negativamente el crecimiento de la espuma. Sin embargo, una sustitución parcial permite obtener un buen compromiso entre aumento de la cantidad de producto inorgánico y desarrollo de la intumescencia.

Además de estos estudios, fue efectuado un extenso trabajo en el sentido de optimizar/mejorar la formulación de una pintura intumescente ya existente, habiéndose probado la incorporación de diversos materiales existentes en el mercado.

En conclusión, el objetivo de desarrollar una pintura intumescente de elevado desempeño, con un buen comportamiento térmico y mecánico fue alcanzado.

El conocimiento adquirido con los estudios efectuados y con la implementación de los diversos métodos de análisis permitió producir una pintura con un buen comportamiento de resistencia al fuego.





## **CAPÍTULO 1.**





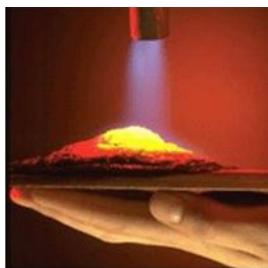
# 1 Introdução

No mundo atual as tintas desempenham um papel fundamental, revestindo muito aquilo que nos rodeia, desde os eletrodomésticos aos transportes, dos objetos aos edifícios, contribuindo para a durabilidade dos materiais e na economia dos recursos naturais. No setor decorativo, as tintas apresentam-se neste momento disponíveis em quase todas as cores imagináveis, ajudando na expressão artística tal como há 30 000 anos atrás [1]. No entanto, as formulações de tintas, ao longo das décadas, têm-se tornado cada vez mais complexas e os revestimentos de hoje, além do papel protetor e decorativo dos substratos, também conferem propriedades funcionais: isoladoras, condutoras, refletoras e retardantes de chama, entre outras.

## 1.1 Tintas Intumescentes

O tema desta tese surge no âmbito da segurança contra incêndios de edifícios, que tem vindo a merecer uma atenção crescente em Portugal, tendo já surgido regulamentação para vários tipos de edifícios [2-10]. Os produtos de proteção passiva contra o fogo têm um papel importante neste sentido, contribuindo para a proteção de estruturas em edifícios novos ou na restauração dos edifícios antigos. A utilização de revestimentos à prova de fogo é uma das formas mais antigas e eficientes para proteger os materiais contra incêndios [11], pois atuam de forma a aumentar a “resistência ao fogo” de estruturas metálicas ou de madeira. A resistência ao fogo consiste na capacidade de um elemento construtivo de compartimentação e/ou de suporte evitar a propagação do fogo de um setor de incêndio para outro, ou seja, a locais e edifícios contíguos [12], e de retardar a perda de capacidade estrutural (suporte de carga).

As tintas intumescentes são largamente utilizadas em estruturas metálicas de sustentação de edifícios para proteção passiva contra o fogo. Estas são compostas por materiais reativos (normalmente um catalisador ácido, uma fonte de carbono e um agente expensor) que reagem quimicamente com o aumento de temperatura decorrente de um incêndio, originando uma expansão em volume, tipicamente de 40 a 50 vezes, formando uma espuma carbonizada de baixa condutividade térmica (Figura 1. 1). A espuma intumescente apresenta uma estrutura celular carbonizada, com função protetora, que atua de forma a aumentar a barreira de difusão ao oxigénio e a barreira térmica entre o fogo e a superfície do material a proteger. Deste modo, é retardado o aumento da temperatura da superfície do material, o que evita o colapso mecânico das estruturas metálicas e permite o aumento do tempo para evacuação e intervenção de equipas de socorro [13].



**Figura 1. 1** – Aspeto da formação da intumescência durante o contato direto com a chama. (adaptado de [14])

### **1.1.1 Tintas de base aquosa e de base solvente**

As tintas líquidas podem genericamente ser designadas por base aquosa ou base solvente. Note-se que quimicamente a água é um solvente inorgânico, ao contrário dos normalmente designados “solventes”, que são compostos orgânicos. As propriedades dos produtos variam muito consoante a sua base, assim como a sua aplicação. As tintas de base aquosa têm como principais características não serem combustíveis nem tóxicas, no entanto requerem tempos de secagem tipicamente mais longos.

As tintas de base solvente são combustíveis e muitas vezes tóxicas. O tipo de solventes utilizados (hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, éteres, ésteres, cetonas) possibilita a formulação de produtos com aplicações diversas. Os produtos obtidos têm normalmente maior resistência às variações e características ambientais, particularmente climáticas.

A CIN possui atualmente formulações de tintas intumescentes no mercado, quer de base aquosa, quer de base solvente. Este trabalho focou-se no desenvolvimento de formulações de base aquosa, apesar de com as tintas de base solvente se atingirem usualmente melhores resultados. Esta decisão deve-se às crescentes restrições impostas pela legislação ambiental [15]. Deste modo, as diretivas ambientais 1999/13/CE e a 2004/42/CE, que impõem a obrigação da redução de solventes nas tintas, levaram ao desenvolvimento de uma tinta intumescente de base aquosa com um comportamento equivalente ou até melhor do que o produto de base solvente – melhores características de resistência térmica e mecânica da espuma intumescente formada.



### 1.1.2 Matérias-primas e principais reações químicas

Nas tintas intumescentes em estudo os componentes que interagem para a formação de intumescência são o polifosfato de amónio (catalisador ou agente desidratante ácido que tem como função desidratar o carbono), o pentaeritriol (agente carbonífero, ou seja, fonte de carbono da reação) e a melamina (agente expensor constituído por agentes nitrogenados).

As reações químicas que ocorrem durante o processo de intumescência são devidas à exposição a elevadas temperaturas. Quando o filme de tinta atinge os 210 °C dá-se o início da decomposição do APP e a fosforilação do polioli. Entre os 280 e os 330 °C, o catalisador – fosfato de amónia – decompõe-se em ácido metafosfórico, amónia e água (Figura 1. 2 – Reação 1).

O ácido que se forma reage com o agente carbonífero – pentaeritriol – a uma temperatura mais elevada e forma ácido fosfórico e o resíduo carbonoso (Figura 1. 2 – Reação 2). O ácido fosfórico com o aquecimento volta a decompor-se em ácido metafosfórico, que volta a reagir com o pentaeritriol e água.

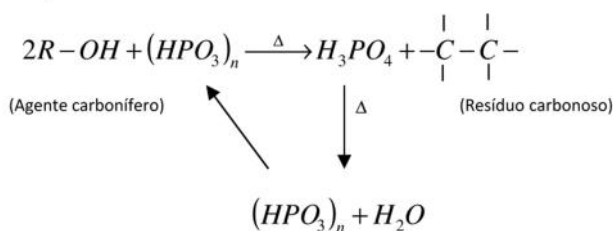
À temperatura de 270-390 °C, a melamina decompõe-se e formam-se 3 gases distintos: a amónia, o azoto e o dióxido de carbono, que vão provocar a expansão do material carbonoso formado na reação 2. Além destes gases, forma-se algum carbono adicional (Reação 3 – Figura 1. 2).

#### Reação 1

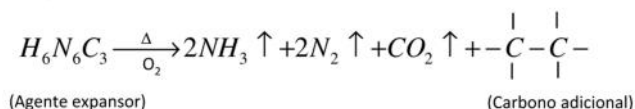


(Agente desidratante)

#### Reação 2

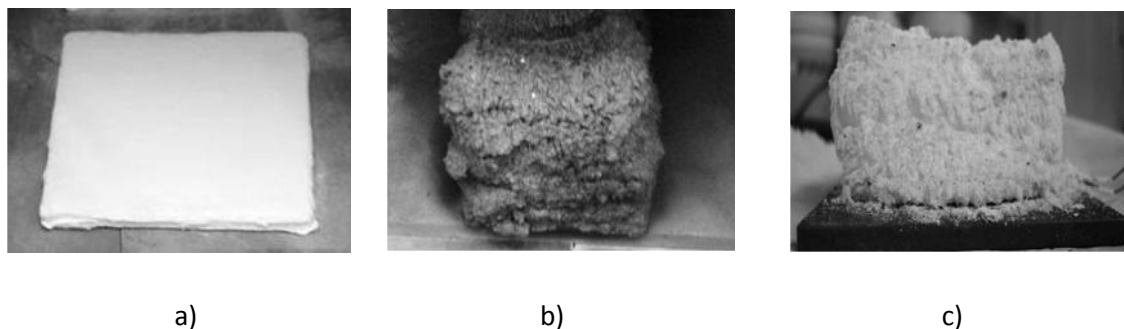


#### Reação 3



**Figura 1. 2** – Reações químicas que ocorrem entre os componentes ativos responsáveis por a formação de intumescência.

Após a expansão da espuma carbonosa, esta exibe uma composição orgânica de tonalidade preta. Por volta dos 700 °C, o carbono superficial da espuma começa a degradar-se, obtendo-se um resíduo cerâmico de tonalidade branca (Figura 1. 3). A combustão da restante espuma orgânica será mais gradual, devido à dificuldade de acesso do oxigénio [16-19].



**Figura 1. 3** – Aspeto da evolução de um revestimento intumescente: a) temperatura ambiente, b) 500 °C e c) 1000 °C.

### 1.1.3 Produtos de Proteção Passiva Contra o Fogo alternativos às Tintas Intumescentes

Os revestimentos de proteção passiva contra o fogo, além de não modificarem as propriedades intrínsecas dos materiais, apresentam várias outras vantagens. São facilmente processáveis e podem ser utilizados em diversos substratos, como materiais metálicos [11], poliméricos [20], têxteis [21] e madeira [22]. Além disso, a sua ação protetora concentra-se no local onde a ignição geralmente ocorre: na superfície do material.

A proteção dos materiais metálicos contra o fogo é um assunto que tem ganho bastante relevância na área da construção. O aço é um dos materiais vulgarmente utilizados na construção de pontes, edifícios, barcos e carros, e que desempenha um papel importante também em outros campos, como plataformas marítimas ou estruturas militares. É um material não combustível que exibe uma boa ductilidade mas começa a perder as propriedades estruturais aos 500 °C [23]. A elevada capacidade de condução de calor do aço pode originar danos por tração, torsão e flexão a elementos próximos, devido à formação de tensões internas.

A evolução de temperatura do aço está associada à superfície exposta ao fogo. Desta forma, a condução de calor através do aço é mais lenta quanto menor a superfície exposta ao fogo. Neste sentido, o colapso a relativamente baixa temperatura dos materiais metálicos tornou-se uma questão importante na indústria da construção. A prevenção do colapso estrutural do edifício, que pode ocorrer se os elementos de carga de aço atingirem uma temperatura superior a 550

°C, é fundamental para assegurar a evacuação segura de pessoas do edifício e é um requisito primordial de regulamentos de construção em muitos países. Para não recorrer ao sobredimensionamento das estruturas de aço é fundamental utilizar materiais de proteção capazes de conferirem a “estabilidade ao fogo” requerida nos regulamentos de segurança contra incêndios. O isolamento térmico das estruturas pode obter-se mediante a aplicação de revestimentos de proteção, que atuam através da sua resistência térmica, baixa condutividade térmica e capacidade de absorção de calor. Estas propriedades podem ser próprias do material de revestimento (materiais passivos) ou somente geradas e aumentadas pelo calor do incêndio (materiais reativos), como é o caso das tintas e argamassas intumescentes.

Os materiais utilizados na proteção de estruturas contra incêndio devem possuir as seguintes propriedades:

- elevada temperatura de fusão;
- boa capacidade para se deformarem sob a ação do calor;
- resistência às ações de origem térmica;
- condições de perfeita aderência às estruturas em que são aplicados;
- resistência ao longo do tempo aos agentes atmosféricos, químicos, choques, etc.

Na proteção das estruturas metálicas contra o fogo, os materiais passivos particularmente utilizados são, entre outros: o betão, as fibras minerais (como a lã de vidro e a lã de rocha), argila expandida, vermiculita, gesso, betões leves e amianto, [20]. Estes materiais, perante o incêndio, não alteram a sua forma física, contrariamente aos materiais reativos – as tintas e os cimentos intumescentes, também muito utilizados – que estão quimicamente formulados para reagir sob a ação de calor.

De acordo com Serge Bourbigot [24], o termo “Intumescer” foi utilizado durante o período Isabelino pelo dramaturgo John Webster (1580-1624) com dois significados: “crescer e aumentar de volume contra o calor” ou “mostrar um efeito de expansão por borbulhamento”. Estas definições descrevem o comportamento dos materiais intumescentes, que, quando sujeitos a um aquecimento acima de uma temperatura crítica, começam a inchar e acabam por expandir significativamente.

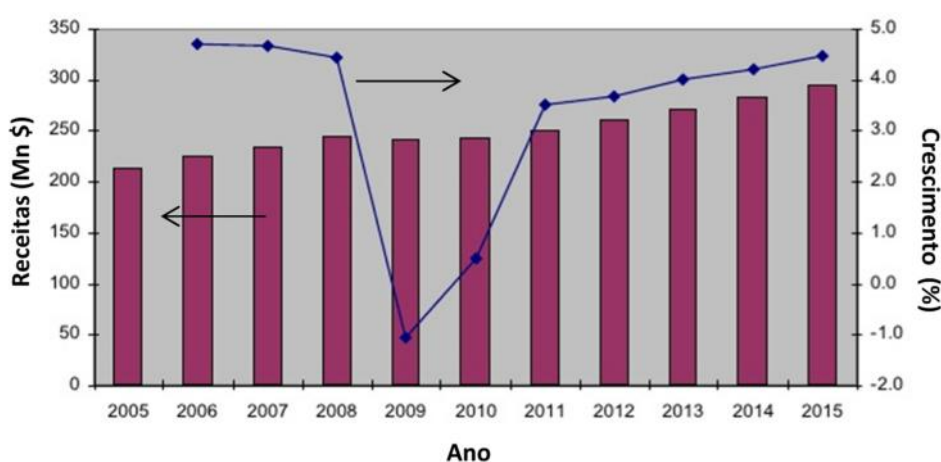
Fazendo uma comparação entre os materiais passivos e os reativos conclui-se que a espessura necessária para proteção térmica com os materiais passivos é muito mais elevada do que com as pinturas intumescentes. Além disso, a aplicação dos materiais passivos é mais complexa, a manutenção é muito difícil, a durabilidade exterior é fraca e o desenho da peça pode ter que ser

alterado, dificuldades não verificadas nas pinturas intumescentes. Os materiais passivos, devido à sua espessura elevada, têm uma utilização limitada nas estruturas arquitetónicas e no restauro de edifícios, ao contrário dos intumescentes que têm uma manutenção mais simples, económica e rápida.

Por outro lado, os níveis de proteção dos materiais passivos são geralmente mais elevados, sendo normalmente indicados para exigências de estabilidade ao fogo superiores a 90 minutos, ao contrário das pinturas intumescentes que são indicadas para valores inferiores a 90 minutos [12]. No entanto, nos últimos anos, a evolução no setor das tintas intumescentes tem proporcionado um aumento dos tempos de resistência ao fogo das pinturas intumescentes.

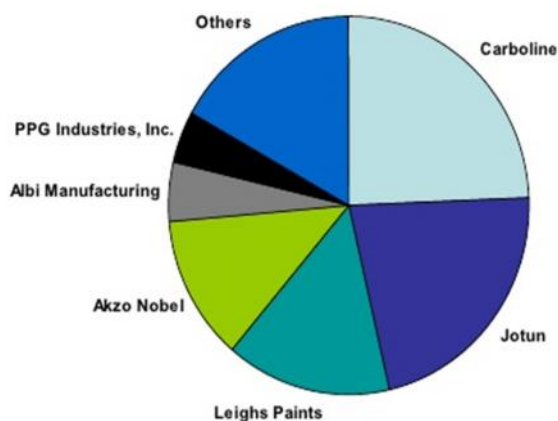
#### 1.1.4 Mercado

Segundo um estudo da Frost & Sullivan, empresa americana de consultadoria, sobre a análise e pesquisa de mercado, estima-se que o mercado dos revestimentos intumescentes volte a crescer pelo menos até 2015 e a atingir os mesmos níveis de 2006 (Figura 1. 4), mesmo tendo em conta as restrições do mercado face à recessão da economia global e ao declínio nas atividades de construção na Europa ocidental e nos EUA.



**Figura 1. 4** – Estudo de mercado efetuado pela consultora Frost&Sullivan para a evolução dos revestimentos intumescentes (adaptado de [25]).

Em 2008, segundo o mesmo estudo, as receitas das empresas (Europa e EUA) no mercado das tintas intumescentes, em termos de ações percentuais, estava de acordo com a Figura 1. 5.



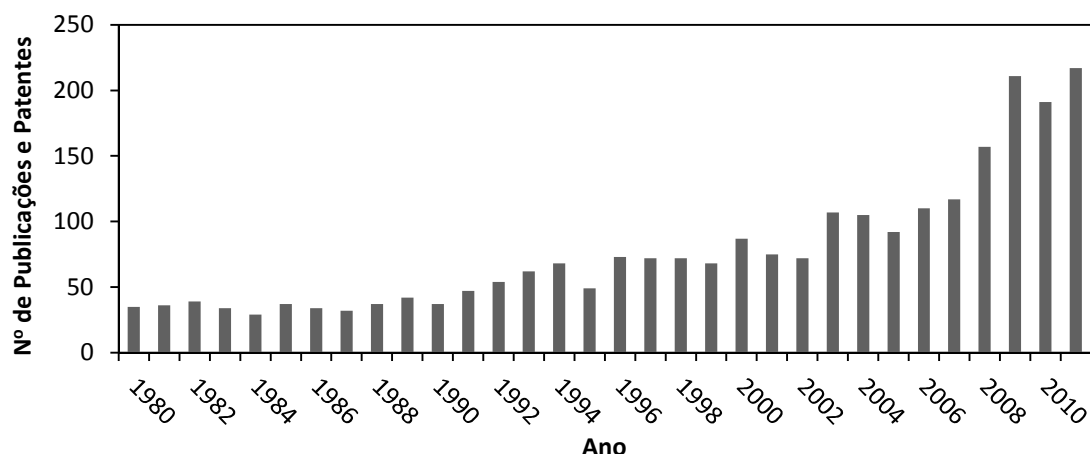
Others include 3M; Advanced Nano Products; Bollom Fire Protection; Contego International; Crown Paints; Dampney Co., Inc; Firetherm; Flame Control Coatings, Inc.; Flame Stop; Rudolf Hensel GmbH; International Fire Resistant Systems, Inc; No Fire Technologies; Plasma Coatings; Protega Coatings Limited; Sika Corporation; Tor Coatings Limited; TPR<sup>2</sup>; Valentine; and so on

**Figura 1. 5** - Estudo de mercado efetuado pela consultora Frost&Sullivan para as receitas das empresas de revestimentos intumescentes (adaptado de [25]).

A consultora suíça Helmut Kaiser efectuou um estudo [26] da evolução dos mercados mundiais até 2025, que conclui que as tintas intumescentes dominarão os mercados em muitas aplicações devido a melhorias de tecnologia, preço e eficiência. A sua aplicação prévia ou no local da construção e a possibilidade de utilização para necessidades de 30, 60, 90 e 120 minutos de resistência ao fogo são uma mais-valia (comercialmente designados por R30, R60, R90 e R120, respetivamente).

Até ao final de 2020, segundo uma publicação efetuada pela PRlog [27], o mercado mundial dos revestimentos intumescentes será de mais de 2,5 milhares de milhão de dólares americanos. O crescimento na Europa e EUA será lento, mas as taxas de crescimento na Ásia serão elevadas e espera-se que aumentem ainda mais.

A análise do número de publicações que ocorreram desde 1980 demonstra que durante os últimos anos houve um aumento crescente de estudos nesta área, como é apresentado no gráfico da Figura 1. 6. Estes dados estão de acordo com a evolução prevista no mercado industrial notando-se uma evolução paralela do conhecimento nesta área.



**Figura 1. 6** - Número de publicações no período desde 1980 até 2011 (obtidas no ISI Web of Knowledge, Setembro 2012; palavra chave: Intumescent coating).

### 1.1.5 Legislação

Em Portugal, segundo o Decreto Lei nº 220/2008 de 12 de Novembro e Portaria nº 1532/2008 de 29 de Dezembro, o regulamento aplicável tanto para edifícios civis como para industriais é o SCIE – Segurança Contra Incêndios de Edifícios.

Em Espanha, o regulamento de segurança em caso de incêndio para edifícios civis é o CTE – Código Técnico da Edificação. No caso dos edifícios industriais é o RSCIEI – Regulamento de Segurança contra Incêndios em Edifícios Industriais [28].

A entrada em vigor das novas euroclasses, aplicáveis aos produtos e sistemas de proteção contra incêndios, permitiu uma linguagem comum a todos os estados membros da Comunidade Europeia, quer na classificação dos produtos quanto ao seu comportamento de reação ao fogo, quer na classificação da resistência ao fogo das estruturas portantes e elementos de compartimentação.

Como já foi referido, o aço é um material incombustível mas sob a ação do calor as suas propriedades mecânicas são alteradas. A superfície de material exposta ao fogo influencia a evolução da temperatura no aço, ou seja, quanto menor a superfície exposta menor a condução de calor através do metal. O fator massividade influencia diretamente a evolução da temperatura em perfis metálicos, pois mede a relação entre a superfície exposta ao fogo e o volume do perfil. Assim, quanto maior a massividade, mais rápido é o aquecimento. A massividade é calculada de acordo com a equação 1 [12]:

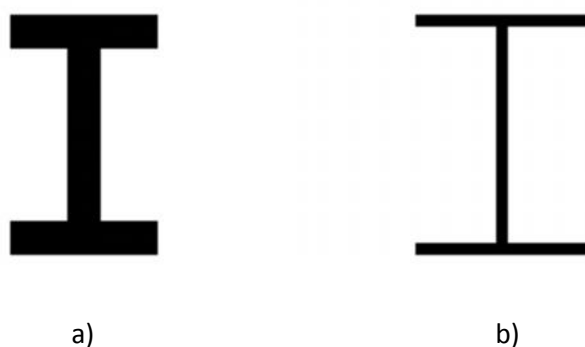
$$H_{P/A}(m^{-1}) = \frac{P}{A} \quad (1)$$

Sendo,

P – perímetro do perfil exposto ao fogo (m)

A – área de secção reta do perfil (m<sup>2</sup>)

Na Figura 1. 7, são apresentados dois perfis metálicos universais de diferentes massividades. Analisando o perfil (a), de acordo com a equação (1), determina-se uma massividade mais baixa que a do perfil (b), logo o aquecimento também será mais lento e, por isso, a espessura necessária do revestimento de proteção do perfil (a) é menor do que a do perfil (b). Conclui-se então, que para obter a proteção pretendida, quanto maior a massividade do perfil metálico, maior será a espessura de revestimento a aplicar.



**Figura 1. 7** – Perfis metálicos universais de diferentes massividades; a) baixa massividade, b) alta massividade. (adaptado de [12])

Os ensaios de resistência ao fogo devem reproduzir a curva normalizada ISO 834 (Figura 1. 8), curva padrão especificada segundo a norma espanhola UNE 23820EX e calculada de acordo com a equação 2:

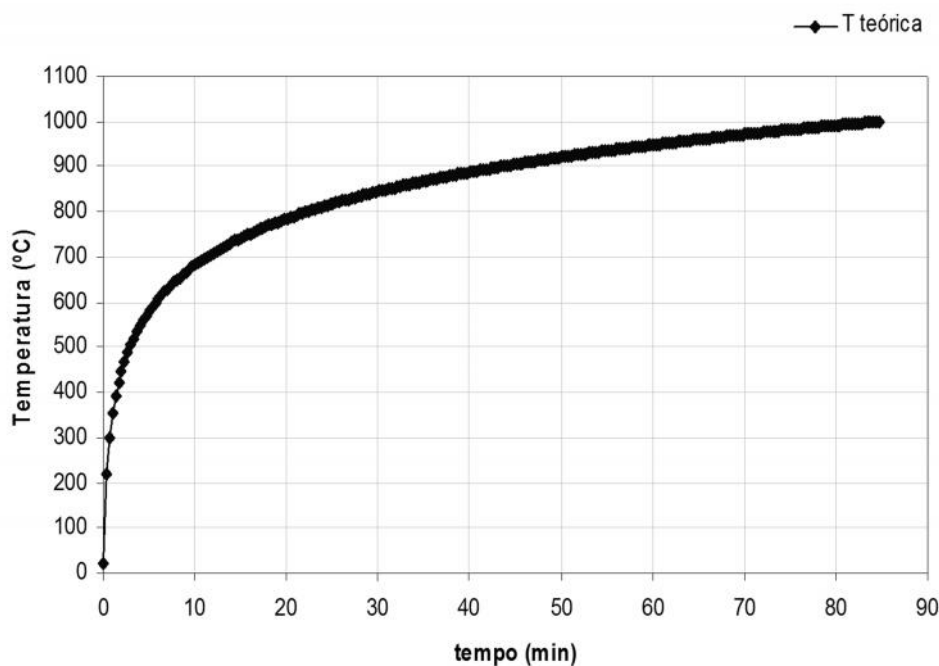
$$T = 345 \times \log(8t + 1) + T_0 \quad (2)$$

Sendo:

T – temperatura no forno ao tempo t, dada nas unidades °C.

T<sub>0</sub> – Temperatura no forno ao tempo t=0.

t – tempo decorrido durante o ensaio, apresentado em minutos.



**Figura 1. 8** – Curva normalizada para ensaios de resistência ao fogo, ISO 834.

Apesar de esta curva não traduzir um incêndio natural, permite analisar e caracterizar em termos comparativos os elementos de construção simulando um “incêndio padrão”. Num incêndio natural distinguem-se 3 fases: a propagação, o desenvolvimento e a extinção. As operações de combate ao fogo ou salvamento no interior de um compartimento de incêndio só são viáveis na fase de propagação. Por isso, as exigências de resistência ao fogo dos elementos de construção estão associadas às operações a realizar nos compartimentos vizinhos.

Dentro dos produtos utilizados para proteção passiva contra o fogo, existem duas categorias principais:

- proteção de fogo celulósico desenvolvido para uso em projetos de construção civil e infra-estruturas. As tintas intumescentes para esta categoria são geralmente aplicadas em filme fino, com espessuras de aplicação normalmente até cerca de 1 mm.

- proteção de fogo de hidrocarbonetos (fogo em jacto – “Jet Fire” – ou em ascensão – “Pool Fire”), desenvolvido para ambientes de alto risco, tais como plataformas de petróleo e refinarias. Neste tipo de incêndios, as temperaturas alcançam rapidamente os 900 °C (cerca de quatro minutos), podendo chegar, em alguns casos, até 1400 °C. As tintas intumescentes para esta categoria são aplicadas num filme mais espesso sendo a sua espessura medida em



milímetros. O revestimento necessário pode variar de 3 a 20 mm de espessura, dependendo do nível desejado de resistência ao fogo.

Na elaboração de projetos de normas europeias de ensaios para a resistência ao fogo também foram tidos em conta modelos de aquecimento que se aproximem dos fenómenos reais. As curvas de normas estão dessa forma associadas às seguintes equações [29]:

1. Curva de fogo normalizada

$$T = 345 \log(8t + 1) + 20$$

2. Curva de alta intensidade ou de hidrocarbonetos

$$T = 1080(1 - 0,325e^{-0,167t} - 0,675e^{-2,5t}) + 20$$

3. Curva de fogo exterior

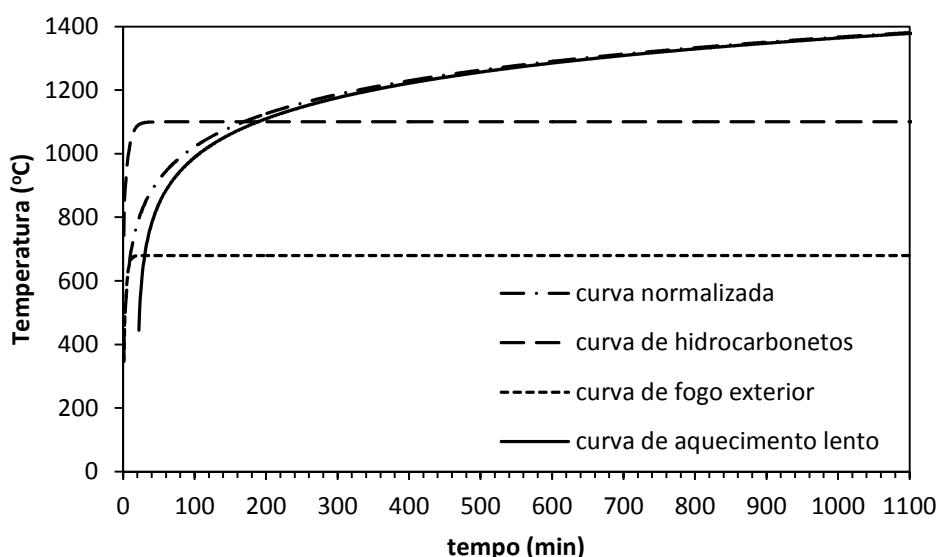
$$T = 660(1 - 0,687e^{-0,32t} - 0,313e^{-3,8t}) + 20$$

4. Curva de aquecimento lento

$$T = 154e^{-0,25t} + 20 \text{ para } 0 < t \leq 21$$

$$T = 345 \log[8(t - 20) + 1] + 20 \text{ para } t > 21$$

As curvas representativas dos testes com os aquecimentos associados aos diferentes tipos de fogo estão representadas na Figura 1. 9.



**Figura 1. 9** - Curvas de aquecimento representativas associadas aos diferentes tipos de fogo.

A legislação de cada país define o tipo de curva a considerar para diferentes contextos. No entanto, para uniformizar os resultados obtidos nos diferentes fornos europeus, a temperatura é medida através de termopares de placas, pois este sistema melhora a repetibilidade dos resultados, apesar de ser considerado mais severo [29].

A norma UNE 23820-97 mede a estabilidade ao fogo (o tempo que um dado perfil demora a atingir a temperatura crítica, temperatura a partir da qual o aço perde a sua capacidade portante), para as estruturas metálicas protegidas com sistemas intumescentes e especifica também a curva de aquecimento lento, além da curva normalizada. A antiga norma UNE 23820-93 [30] especificava apenas a curva normalizada ISO 834.

A resistência ao fogo dos elementos construtivos de compartimentação de incêndio (paredes, tetos, portas, entre outros) é classificada pela norma EN 135012-2: Norma Europeia de Classificação de Resistência ao Fogo. Esta norma estabelece novas classes de Resistência ao Fogo para os vários elementos estruturais da construção e segundo os seguintes parâmetros: R - Capacidade de suporte de carga, E - Estanquicidade a chamas e gases quentes e I - Isolamento térmico. No caso de avaliação de comportamento dos materiais para proteção ao fogo de estruturas metálicas, só se avalia a estabilidade estrutural e é quantificado pela sigla R (R30, R60 e R90).

Os ensaios efetuados são pontuais, isto é, apenas são válidos para as condições desses ensaios. O elemento testado, dependendo do tipo e da sua localização no edifício, deve ter em conta as seguintes condições:

- 1- Estabilidade mecânica do elemento.
- 2- Estanquicidade às chamas entre compartimentos.
- 3- Estanquicidade aos fumos e gases inflamáveis entre compartimentos.
- 4- Isolamento térmico entre compartimentos.

A “resistência ao fogo” mede-se pelo tempo em que o elemento ensaiado deixa de satisfazer uma destas condições.

Quando um elemento de compartimentação obedece às condições 2 e 3 é classificado como “Para-Chamas” (PC). Quando o elemento de compartimentação, além de obedecer às condições 2 e 3, obedece também à condição 4, ele é classificado de “Corta-Fogo” (CF). No caso do elemento de compartimentação apenas obedecer à condição 1 (como é o caso das estruturas de aço ) é avaliado somente pela “Estabilidade ao fogo”.

A “reação ao fogo” define o comportamento ao fogo dos materiais de construção e é classificada de acordo com a norma EN 13501-1 (Norma Europeia de Classificação de Reação ao Fogo dos Produtos da Construção).

A norma estabelece novas classes de reação ao fogo dos produtos da construção. A primeira letra define a combustibilidade/contribuição ao fogo (A1, A2, B, C, D, E). O símbolo (s1 / s2 / s3) é uma expressão adicional para a emissão de fumo. O símbolo (d0 / d1 / d2) é uma expressão adicional para queda de gotas/partículas inflamadas.

O sistema de proteção contra o fogo de uma estrutura de aço com uma tinta intumescente é um sistema três componentes:

- primário ignífugo;
- tinta intumescente;
- esmalte de acabamento ignífugo.

No âmbito deste doutoramento baseamo-nos essencialmente no estudo da tinta intumescente, tendo sido feitos vários estudos de otimização de forma a melhorar a estabilidade ao fogo que se pode conseguir com este sistema (pode ir desde 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos).

É importante referir que as tintas para poderem entrar no mercado necessitam de um certificado de ensaio. No caso da proteção passiva ao fogo de estruturas metálicas, o ensaio é efetuado de acordo com Norma Europeia de Ensaio ENV 13381-8 [31] (atualização da norma ENV 13381-4) segundo a curva ISO 843, como já foi referido.

Os ensaios efetuados em fornos oficiais para a determinação resistência ao fogo / estabilidade ao fogo no âmbito deste projeto foram efetuados de acordo com esta norma (no âmbito deste estudo o forno utilizado para o ensaio oficial foi o de Madrid).

## **1.2 Revestimentos Híbridos**

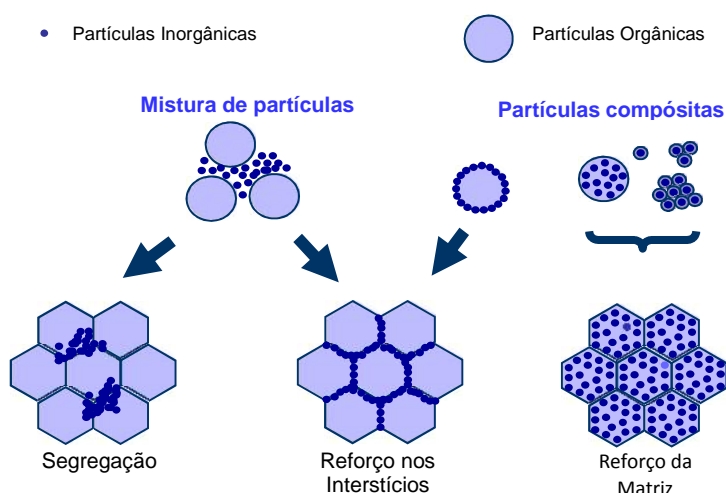
Nos últimos anos, o setor das tintas tem assistido ao surgimento de produtos de elevado desempenho, em que a resina polimérica “tradicional”, de natureza orgânica, é combinada com um material inorgânico, muitas vezes baseado em compostos de silício. Estes materiais constituem uma nova classe de revestimentos, designados por “híbridos”, que, pelas suas propriedades (nomeadamente resistência mecânica e à exposição ambiental) têm vindo a conquistar mercado. Uma das facetas desta abordagem consiste na incorporação de nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica que constitui o revestimento [32].

A CIN pretende afirmar-se nesta área, desenvolvendo soluções próprias, onde a aplicação de revestimentos híbridos se possa destacar positivamente, como é o caso das tintas intumescentes. A estabilidade mecânica e a homogeneidade morfológica de estrutura intumescente são fundamentais para o bom desempenho do revestimento. O desafio consiste assim na obtenção de uma tinta com um desempenho eficaz e eficiente, sendo uma condição imposta pelas restrições ambientais a utilização de formulações de base aquosa.

Existe alguma evidência de que a utilização de resinas nanocompósitas, incorporando óxidos de silício nanoparticulados, permite precisamente melhorar as características mecânicas e morfológicas da intumescência [33]. No âmbito deste trabalho, pretendeu-se desenvolver uma nova formulação de uma tinta intumescente de base aquosa, baseada num material nanocompósito. Estudos já efetuados nesta área, afirmam que a distribuição homogênea das nanopartículas podem ser uma mais valia na medida em que contribuem para o reforço da estrutura da espuma intumescente [34].

### 1.2.1 Incorporação de nanopartículas

A incorporação de nanopartículas inorgânicas num revestimento obtido de uma dispersão polimérica aquosa ocorre de forma distinta para o caso de se efetuar apenas a mistura de partículas ou de se partir de uma dispersão de partículas compósitas (Figura 1. 10).



**Figura 1. 10** – Modelo de encapsulação das nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica. Adaptado de [34].

No caso da mistura de nanopartículas esperar-se-á a ocorrência de aglomeração das partículas inorgânicas, dando-se uma segregação relativamente à fase orgânica obtida da coalescência das partículas poliméricas. Outra possibilidade é as nanopartículas ficarem nos interstícios dessas partículas coalescidas.

No caso de partículas compósitas, obter-se-ia a máxima dispersão das nanopartículas na matriz no caso de ser possível partir de partículas poliméricas que encapsulam no seu interior as nanopartículas. Tal só seria possível se a encapsulação ocorresse *in-situ* aquando da síntese da dispersão polimérica (polimerização em emulsão).

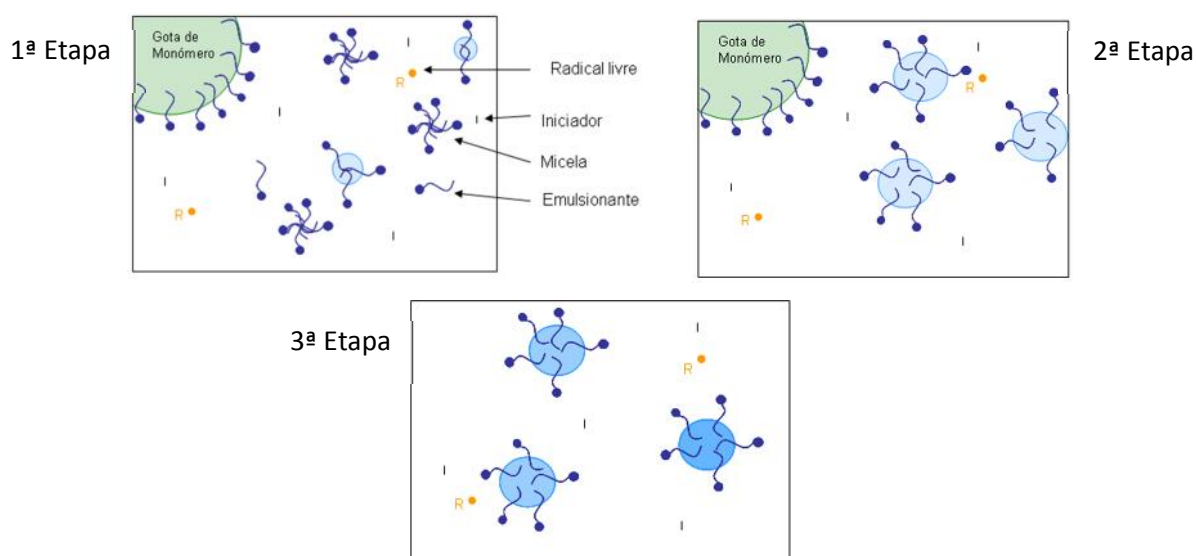
Neste projeto, o óxido metálico nanoparticulado em estudo é a nano-sílica fumada, que é a forma mais pura de dióxido de silício obtido por hidrólise à chama. Utilizou-se nano-sílica fumada sem tratamento de superfície.

### 1.2.2 Polimerização em emulsão

O ligante usado em tintas de base aquosa é obtido pelo processo de polimerização em emulsão. Neste processo, monómeros hidrofóbicos são emulsionados em água e polimerizados por iniciadores solúveis (por exemplo persulfato de potássio) no meio aquoso. O processo é similar ao das polimerizações em suspensão, em termos do conceito de dispersão dos monómeros hidrofóbicos no meio aquoso e polimerização nesse estado, no entanto, a dimensão do polímero formado é inferior, tipicamente de 50 a 150 nm [35].

A polimerização em emulsão dá-se normalmente por um mecanismo de reação em cadeia via radicais livres. Este tipo de polimerização ocorre em três fases, como se pode ver na Figura 1.11.

A polimerização é iniciada pela dissociação do iniciador em radicais livres e dá-se em pequenas micelas formadas pelos emulsionantes em meio aquoso. O interior destas é ocupado por monómero e polímero em crescimento. No meio aquoso estão também dispersas gotículas de monómero, de dimensões muito superiores às micelas, que atuam como reservatórios que irão fornecer monómero à propagação das cadeias de polímero. À medida que as micelas crescem em tamanho, transformam-se em partículas de polímero inchado pelo monómero. As micelas onde não se iniciou a polimerização acabam por desaparecer. Esta fase, também chamada de nucleação ou de formação das partículas, decorre até uma conversão de monómero de cerca de 10 %.



**Figura 1. 11** – Representação das etapas de polimerização em emulsão – Adaptado de fonte anónima, disponível em [36].

Na segunda etapa a formação das cadeias prossegue, ainda à custa do monómero que difunde das gotículas. A concentração de monómero nas partículas é constante durante esta fase, assim como a velocidade de polimerização. Esta fase decorre até cerca de 60-80 % da conversão.

Na terceira etapa as gotículas de monómero desaparecem e dá-se o consumo completo do monómero presente nas partículas de polímero.

A polimerização em emulsão é vantajosa na medida em que o controlo de temperatura é facilitado pelo meio aquoso envolvente e são possíveis elevados graus de polimerização. Além disso, o monómero residual pode ser facilmente removido das partículas por pós-tratamento, como seja extração por vapor.

### 1.3 Motivação e Estrutura

Este trabalho teve como objetivos a formulação e caracterização de resinas vinílicas nanocompósitas em emulsão aquosa, a implementação de testes de desempenho de tintas intumescentes e o estudo e otimização de formulações de tintas intumescentes incorporando resinas nanocompósitas / nanomateriais. O projeto teve um parceiro académico, o LEPAE, e um parceiro industrial, a CIN – Corporação Industrial do Norte, S.A.. Esteve ainda associado ao

projeto intitulado “Revestimentos Híbridos de Elevado Desempenho (RHED)” financiado pelo FEDER, através do Programa Operacional Factores de competitividade - COMPETE, com a parceria da Associação Rede de Competência em Polímeros. Parte do trabalho foi também financiada pela FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, no âmbito do projeto PTDC/EQU-EQU/65300/2006 e pela bolsa de doutoramento em empresa SFRH/BDE/33431/2008.

Sendo um trabalho de doutoramento enquadrado em ambiente empresarial, este projeto procurou sempre combinar o desenvolvimento de novas formulações de tintas intumescentes, avaliadas relativamente a produtos de referência existentes no mercado, com a aquisição de conhecimento fundamental que servisse de suporte a esse desenvolvimento. A exploração da incorporação de nanopartículas de óxidos metálicos foi um fator presente em várias fases do trabalho, procurando obter desempenhos melhorados em aspetos como o controlo da expansão/retração da espuma e a estabilidade mecânica.

A presente tese está dividida em 8 capítulos, incluindo esta introdução. No capítulo 2, “Incorporação de nano-sílica em dispersões poliméricas”, a dispersão de nano-sílica em meio aquoso e a sua incorporação em emulsões e tintas é estudada exaustivamente. Pretendeu-se implementar uma abordagem que permitisse a incorporação de nano-sílica em tintas intumescentes para melhorar o seu desempenho.

O capítulo 3, “Métodos de caracterização de tintas intumescentes”, apresenta os vários testes de caracterização implementados e adaptados para o estudo do comportamento das tintas intumescentes. São expostos testes executados em fornos que obedecem às normas de legislação de proteção contra o fogo. Neste capítulo, são estudadas as diferenças de desempenho entre duas formulações, sendo evidenciada a importância dos estudos reológicos para a compreensão dos comportamentos observados.

O capítulo 4, “Influência da natureza química do ligante no desenvolvimento da intumescência”, compara o desempenho de resinas comerciais com diferentes naturezas químicas numa formulação de tinta intumescente. As diferentes formulações foram avaliadas segundo os testes de caracterização descritos no capítulo 3.

O capítulo 5, “Incorporação de nano-sílica em tintas intumescentes”, estuda o efeito da incorporação da nano-sílica fumada em diferentes percentagens numa formulação intumescente. A reação química entre nano-sílica e o polifosfato de amónia é analisada, assim como o efeito que a nano-sílica em excesso ou em defeito causa na espuma carbonosa formada.

O capítulo 6, “Influência do dióxido de titânio no desenvolvimento da intumescência”, analisa o efeito da incorporação de diferentes tipos de dióxido de titânio numa formulação de uma tinta e

estuda a sua influência no desenvolvimento da intumescência. As interações entre o dióxido de titânio e os diferentes componentes da formulação deste tipo de tintas também são estudadas.

O capítulo 7, “Desenvolvimento de novas formulações”, descreve todos os estudos executados para a otimização de uma tinta intumescente (R30). A metodologia de desenho de experiências foi utilizada para a otimização da formulação de partida. Novos materiais que poderiam contribuir para a melhoria na resistência ao fogo das espumas carbonosas foram ensaiados. O conhecimento descrito nos capítulos anteriores também foi incluído nesta otimização.

As conclusões e o trabalho futuro estão descritos no capítulo 8.

## Referências

- [1] <http://www.ap tintas.pt/breveHistoriaTintas.aspx>. (consultado em Julho de 2012)
- [2] "Regulamento de Segurança contra Incêndios em Edifícios de Habitação", dec. Lei n.º 64/90 de 21 de Fevereiro.
- [3] "Normas de segurança contra riscos de Incêndio a aplicar a estabelecimentos comerciais", dec. Lei 61/90 de 15 de Fevereiro.
- [4] "Medidas Cautelares Mínimas contra Riscos de Incêndio a aplicar aos Locais e seus Acessos integrados em Edifícios onde estejam Instalados Serviços Públicos da Administração Central, Regional e Local, Instituições de Interesse Público e Entidades Tuteladas pelo Estado", Resolução do Conselho de Ministros, n.º 31/89.
- [5] "Regulamento de Segurança contra Riscos de Incêndio em Centros Urbanos Antigos", Dec. Lei n.º 126/89 de 16 de Dezembro.
- [6] "Medidas de Segurança Contra Riscos de Incêndio aplicáveis na Construção, Instalação e Funcionamento dos Empreendimentos Turísticos e dos Estabelecimentos de Restauração e de Bebidas", Portaria n.º 1063/97 de 21 de Outubro.
- [7] "Regulamento de Segurança Contra Incêndio em Parques de Estacionamento Cobertos", Dec. Lei n.º 66/95 de 8 de Abril.



- [8] "Normas Respeitantes à Segurança contra Incêndios nos Estabelecimentos Hoteleiros", (Anexo II - Medidas de Segurança contra Incêndio a que se refere o artigo 76º), Dec. Lei 8/89 de 21 de Março.
- [9] "Regulamento de Segurança contra Incêndios em Edifícios Escolares", Dec. Lei n.º 410/98.
- [10] "Regulamento de Segurança contra Incêndios em Edifícios Hospitalares", Dec. Lei n.º 414/98.
- [11] S. Duquesne, Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates, *Surface and Coatings Technology*, 180-181 (2004) 302-307.
- [12] F.A.F.M. Ramos, C.M. Gonçalves, Os revestimentos intumescentes na protecção passiva ao fogo de aço estrutural, *Corrosão e Protecção de Materiais*, 19 (2000).
- [13] L.M.R.P. Mesquita, P.A.G. Vaz, M.A.P. Vila Real, P.M.M. Ramos F., Comportamento de vigas em aço protegidas com tinta intumescente, V Congresso de Construção Metálica e Mista; ISBN nº 972-98376-7-8, Lisboa, Centro de congressos, 2005, pp. 509-520.
- [14] <http://www.cbca-iabr.org.br/cbca-english/steel-construction-structural-steel-fire-resistance.php>. (consultado em Julho de 2012)
- [15] J.L. Nogueira, Noções básicas de Tintas e Vernizes, ARCP - associação Rede Competência em Polimeros ed., 2008.
- [16] L. Mesquita, P. Piloto, F. Magalhães, J. Pimenta, M. Vaz, Caracterização da decomposição térmica e formação carbonosa de tintas intumescentes, 2011, pp. 91-99.
- [17] L.C. G. Camino, L. Trossarelli, Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part I - Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate - Pentaerythritol Mixtures., *Polymer Degradation and Stability*, 6 (1984) 243-252.
- [18] L.C. G. Camino, L. Trossarelli, Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part II - Mechanism of action in Polypropylene - Ammonium Polyphosphate - Pentaerythritol Mixtures., *Polymer Degradation and Stability*, 7 (1984) 25-31.
- [19] L.C. G. Camino, L. Trossarelli, Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part V - Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of Ammonium Polyphosphate., (1985) 203-211.

- [20] E.D. Weil, Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art Review, *Journal of Fire Sciences*, 29 (2011) 259-296.
- [21] A.R. Horrocks, Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles—the role of char formation and intumescence, *Polymer Degradation and Stability*, 54 (1996) 143-154.
- [22] M.A. Hassan, R. Kozlowski, B. Obidzinski, New Fire-Protective Intumescent Coatings for Wood, 110 (2008) 83-90.
- [23] ENV 13381-4 Test Methods for determining the Contribution to the fire Resistance of Structural Members – Part 4: Applied Protection to steel Members. CEN, 2002:76.
- [24] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, Recent Advances for Intumescent Polymers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289 (2004) 499-511.
- [25] [www.slideshare.net/GauravMeshram/executive-summaryintumescent-coatings](http://www.slideshare.net/GauravMeshram/executive-summaryintumescent-coatings).
- [26] <http://www.hkc22.com/intumescentcoatings.html>. (consultado em Julho de 2012)
- [27] <http://www.prlog.org/11740683-intumescent-coatings-market-worldwide-will-be-over-25-bn-us-by-2020-pfp-safe-life-and-assets.html>. (consultado em Junho de 2012)
- [28] <http://www.cinprotective.cin.pt/portal/portal/user/anon/page/scpprintfriendly.psml?contentid=B282808C80CO&nl=pt>. (consultado em Setembro de 2012)
- [29] S.G. Alba, Nueva normativa y tendencias europeas para Ensayos en los Laboratorios del fuego, Jornada técnica "Aspectos de Actualidad y Debate en torno a la Protección contra Incendios", Ciudad Rodrigo, 1999.
- [30] UNE 23820-93: "Métodos de ensaio para determinar la estabilidad al fuego de las estructuras de acero protegidas".
- [31] ENV 13381-8 Tests Methods for determining the Contribution of the fire Resistance of Structural Members – Applied Protection to steel Members.
- [32] A. Mahdavian, M. Ashjari, A. Makoo, Preparation of poly(styrene-methyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub> composite nanoparticles via emulsion polymerization an investigation into compatibilization, *European Polymer Journal*, 43 (2006) 336-344.

- [33] T. Kashiwagi, A.B. Morgan, J.M. Antonucci, M.R. Vanlandingham, R.H. Harris, W.H. Awad, J.R. Shields, Thermal and Flammability Properties of a Silica – Poly ( methylmethacrylate ) Nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 2072–2078.
- [34] F. Tiarks, J. Leuninger, H. Wiese, B. Schuler, Nanocomposite Dispersions - An Innovative Approach in Water-based Coatings, *Eurocoat*, 2005, pp. 1-12.
- [35] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, 4 ed., Springer, 2005.
- [36] <http://dequi.faelnquil.br/domingos/tecpol.pdf>. (consultado em Julho de 2012)



## **CAPÍTULO 2.**

---



## 2 Incorporação de nano-sílica em dispersões poliméricas

### 2.1. Introdução

O tema dos nanocompósitos de matriz orgânica com nanopartículas inorgânicas tem ganho cada vez mais relevância, dada a promissora melhoria das propriedades do material polimérico com a presença da carga inorgânica nanoparticulada [1, 2].

A nano-sílica fumada tem sido utilizada com sucesso como aditivo no sentido de melhorar as propriedades dos polímeros [2, 3]. A sua adição / encapsulação na matriz polimérica, segundo Tiarks et al. [2] pode aumentar um elevado número de propriedades físicas, tais como a resistência mecânica, o efeito barreira, a resistência à inflamabilidade e a estabilidade térmica.

Uma parte importante do trabalho efetuado ao longo deste projeto envolveu o desenvolvimento de revestimentos de base aquosa, ou seja, baseados em dispersões poliméricas em meio aquoso. Dessa forma, a incorporação de materiais nanoparticulados teria de passar pela sua dispersão e estabilização em água, antes ou após a formação da dispersão polimérica. Um dos objetivos deste trabalho passou assim pelo desenvolvimento de técnicas de incorporação de sílica nanoparticulada em formulações de revestimentos orgânicos, com o intuito particular de melhorar o desempenho de tintas intumescentes de base aquosa.

De uma forma geral, as nanopartículas atingem o seu máximo desempenho quando devidamente desaglomeradas. As cargas com dimensões nanométricas apresentam uma área superficial mais elevada, o que leva a uma melhor distribuição e maior interação com a matriz polimérica e, portanto, a uma maximização das propriedades do compósito. As alterações promovidas nas propriedades da matriz estão relacionadas com interações físico-químicas específicas entre as cargas e o polímero, que podem influenciar a dinâmica molecular do polímero causando alterações significativas nas suas propriedades físicas, particularmente no seu comportamento térmico e/ou mecânico [4]. Um dos exemplos mais citados refere-se ao uso de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , que pode conferir maior resistência mecânica ou características retardadoras de chama aos nanocompósitos poliméricos [5].

A afinidade química reduzida entre o polímero (geralmente hidrofóbico) e as cargas inorgânicas (de natureza hidrofílica) pode ser um problema na preparação de nanocompósitos. A modificação química da superfície das partículas é uma via para ultrapassar este problema, que consiste na utilização de agentes que promovem a compatibilidade entre a fase polimérica e a fase inorgânica de forma a obter uma morfologia núcleo-invólucro (*core-shell*)[6]. Existem duas

principais metodologias para estabelecer interações físico-químicas entre os componentes do compósito: a funcionalização orgânica da superfície das partículas inorgânicas e a inserção prévia de um monômero específico na cadeia polimérica. A funcionalização orgânica da superfície consiste numa estratégia normalmente mais simples. As partículas tratadas são dispersas em solventes orgânicos e podem ser posteriormente utilizadas em métodos de polimerização em suspensão ou em emulsão [7, 8]. Bourgeat-Lami et al. [9] estudaram a funcionalização de nanopartículas de sílica com poliestireno, através da polimerização radicalar do estireno disperso em etanol na presença das partículas de sílica modificadas superficialmente com 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato (MPS) e usando poli(N-vinilpirrolidona) como estabilizador.

A interação de tensioactivos orgânicos com a superfície das partículas é outro dos métodos para compatibilizar sólidos inorgânicos com matrizes hidrofóbicas. Neste caso, o tensioativo atua como estabilizante das partículas inorgânicas, o que facilita a dispersão das cargas nos monómeros ou nos solventes orgânicos. No entanto, a adição do estabilizante também pode prejudicar a reologia e estabilidade da dispersão [10].

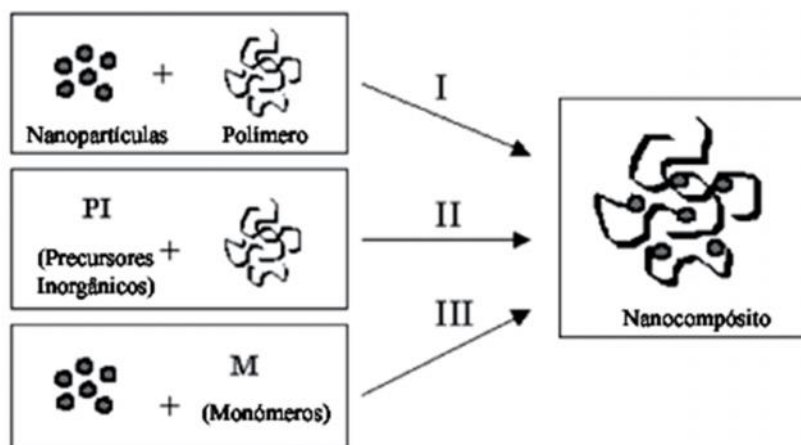
Além destas, existem mais algumas metodologias para estabelecer interações entre os componentes nanocompósitos, tais como: a introdução de unidades de carácter hidrofílico na cadeia polimérica da matriz e a iniciação do processo de polimerização a partir de monómeros que possuem grupos hidrofílicos/hidrofóbicos [4].

As três estratégias de preparação dos diferentes materiais híbridos orgânicos/inorgânicos estão exemplificadas na Figura 2. 1: I) mistura simples dos componentes; II) preparação de nanopartículas *in situ* e III) polimerização da matriz *in situ*.

A nível industrial, o método mais utilizado para a preparação de compósitos é o método da mistura simples dos componentes. Por exemplo, Rong et al. [11] estudou o comportamento à tração do nano-compósito de nano-sílica/polipropileno obtido por mistura em fundido, em que as nanopartículas de sílica foram previamente tratadas com poliestireno, e concluiu que houve um melhoramento das propriedades mecânicas.

No método de síntese das nanopartículas *in situ* são utilizados procedimentos químicos de preparação controlada de partículas inorgânicas. Os híbridos obtidos tendem a ser mais homogêneos do que na mistura simples.





**Figura 2. 1** - Métodos e classes de síntese de nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes; II) preparação de nanopartículas *in situ* e III) Polimerização da matriz *in situ*. Imagem extraída de [4].

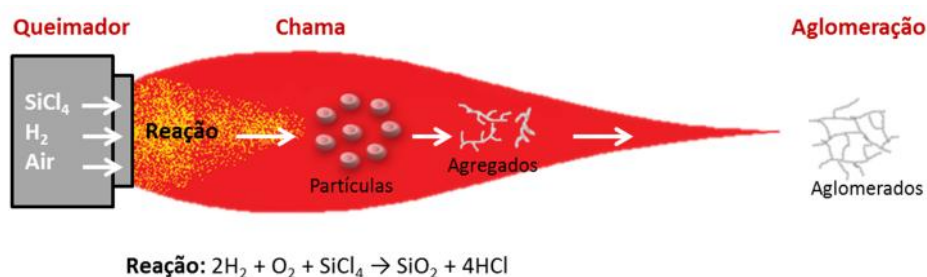
O método da polimerização da matriz polimérica *in situ* permite controlar melhor as propriedades da matriz durante a síntese do nanocompósito. Além disso, os nanocompósitos formados são potencialmente homogêneos, pois as cargas são previamente dispersas nos monómeros antes da polimerização. Este método também permite estabelecer ligações covalentes entre os componentes, pois as nanopartículas quimicamente modificadas à superfície possibilitam o crescimento de cadeias poliméricas enxertadas.

Para a indústria das tintas e revestimentos de base aquosa, as dispersões poliméricas são utilizadas como ligantes dos componentes sólidos (pigmentos e cargas). A formulação do material nanocompósito implica assim a especificidade de lidar com uma dispersão de partículas poliméricas sólidas em meio aquoso e não com polímero dissolvido. Tal facto implica normalmente a utilização de técnicas de polimerização da matriz *in situ*, procurando obter a encapsulação das nanopartículas previamente dispersas pelo polímero, formando uma dispersão aquosa nanocompósita.

A maioria dos estudos descritos na literatura envolve a utilização de sílica coloidal. Este tipo de sílica é produzido por um processo sol-gel obtendo-se partículas esféricas monodispersas com uma distribuição de tamanho de partículas controlada e homogênea (tipicamente entre 10 e 100 nm). Em vários casos esta é tratada com alcoxissilano MEMO (3-Metacriloxi-propiltrimetoxissilano) utilizado para funcionalizar a nano-sílica e compatibilizar com a parte orgânica, viabilizando a incorporação pré-síntese (método de polimerização da matriz *in situ*) em emulsões acrílicas [12], estirénicas [13] ou estireno-acrílicas [14]. No entanto, o teor de sólidos das dispersões formadas são sempre bastante baixos (inferiores a 5 %), com pouco significado

para utilização industriais. O grupo de investigação de Percy estudou a síntese do nanocompósito baseado em polímero vinílico com sílica coloidal via polimerização em dispersão aquosa obtendo uma distribuição razoavelmente uniforme de partículas [15, 16]. O grupo de Armes et al. [17, 18] também descreveu a polimerização *in situ* em meio aquoso de monómeros de 4-vinil piridina (4-VP), estireno e metacrilato de metilo (MMA) na presença de nanopartículas de sílica coloidal.

A nano-sílica coloidal está associada a um elevado preço e é comercializada na forma de dispersão em solventes orgânicos ou em água, o que condiciona o seu interesse industrial. No âmbito deste projeto, que visa a aplicação industrial, utilizou-se em alternativa a nano-sílica fumada e a nano-sílica fumada modificada com MEMO, que têm um custo mais reduzido e são comercializadas na forma de pó. A nano-sílica fumada é produzida por hidrólise à chama obtendo-se uma dispersão de nanopartículas primárias de tamanhos próximos de 20 nm, com tendência para formação de aglomerados. Este processo está representado na Figura 2. 2.



**Figura 2. 2** – Processo de hidrólise à chama utilizada na produção de nano-sílica fumada e respetiva reação química (adaptado de [19]).

## 2.2 Materiais e métodos

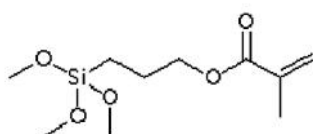
### **Materials**

Os materiais utilizados na polimerização foram fornecidos pela Resiquímica S.A. As sílicas Sil-1 e Sil-2 e os dispersantes foram facultados pela CIN S.A.. As características das nano-sílicas estão descritas na Tabela 2. 1. A 4-vinilpiridina 95 % (m/m) utilizada foi adquirida à Sigma-Aldrich.

**Tabela 2. 1** – Características das nano-sílicas utilizadas no projeto.

Propriedades	Sil-1	Sil-2
Área superficial Específica	175 - 225 m <sup>2</sup> /g	125 - 175 m <sup>2</sup> /g
Média do tamanho de partícula	12 nm	-
Densidade (ISO 787/11)	≈ 50 g/l	≈ 230 g/l
pH	3,7 - 4,7	4,0 - 6,0
Quantidade de SiO <sub>2</sub>	≥ 99,8 %	≥ 99,8 %

Neste estudo foram utilizados dois tipos de nano-sílica: a primeira é uma nano-sílica fumada sem nenhum tratamento de superfície (Sil-1) e a segunda é uma nano-sílica fumada funcionalizada com 3-Metacriloxi-propiltrimetoxisilano (Sil-2) – Figura 2. 3.

**Figura 2. 3** - Representação do 3-Metacriloxi-propiltrimetoxisilano utilizado na funcionalização da nano-sílica fumada.

A Sil-1 possui um caráter hidrofílico, devido à presença de grupos hidroxilo na superfície, e pode ser dispersa em água sem auxílio de qualquer aditivo (apesar de a concentração máxima ser limitada, como veremos de seguida). A Sil-2, devido à funcionalização hidrofóbica da superfície, não se dispersa na água, sendo sempre necessário recorrer a um agente dispersante para conseguir a sua incorporação em meio aquoso.

Os procedimentos das dispersões e polimerização, para o sistema de base aquosa, serão descritos ao longo deste capítulo.

**Métodos de caracterização**

O teste do teor de resíduos sólidos consiste em colocar aproximadamente um grama da emulsão num recipiente previamente pesado, durante 60 minutos à temperatura de 105 °C numa estufa. A percentagem do teor de sólidos em peso é calculada segundo a fórmula da Figura 2. 4. O valor obtido é comparado com o valor esperado, sendo este valor um indicativo se houve realmente polimerização completa.

$$\% = \left( 1 - \frac{\text{Amostra}_{\text{liquida}} - \text{Amostra}_{\text{seca}}}{\text{Amostra}_{\text{liquida}}} \right) \times 100$$

**Figura 2. 4** – Fórmula de cálculo do teor de resíduos sólidos numa emulsão.

O equipamento Beckman Coulter LS230 é utilizado para a medição do tamanho de partículas. Este equipamento permite medir a distribuição do tamanho de partículas determinando o volume ocupado em função do diâmetro e o número de partículas em função diâmetro. Isto é, permite determinar o volume que é ocupado por partículas com diferentes diâmetros e o número de partículas existentes em emulsão com determinados diâmetros.

A sonda de ultra-sons de elevada potência Hielsher Ultrasound Technology – UIP 1000hd foi utilizada para dispersão da nano-sílica em água. A sonda é colocada no interior do recipiente onde está presente a solução com a sílica durante 1 minuto à potência de 90 %.

A tecnologia STEM utiliza o equipamento NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD) que consiste num Microscópio Eletrónico de Varrimento de Ultra alta resolução com emissão de campo; este possui um sistema integrado de microanálise por raios-X (EDS - energy dispersive spectrometer) e faz a análise de padrões de difracção de electrões retrodifundidos (EBSD - Electron Backscatter Diffraction). As amostras analisadas foram previamente diluídas em água, 0,005 % (m/m).

O sistema FEI Quanta 400FEG/Edax Genesis X4M foi utilizado no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) para obter imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM/EDS) dos filmes polimerizados.

A tecnologia TEM – Microscopia eletrónica de transmissão – é constituída por um microscópio eletrónico Jeol JEM 1400, modelo Zeiss EM 10C e modelo EM 902A com uma câmara gatan SC1000 OriusTM CCD. As amostras analisadas foram previamente diluídas em água, 0,005 % (m/m).

### **2.3. Dispersão e estabilização de nano-sílica Sil-1 em meio aquoso**

As nanopartículas atingem o seu máximo desempenho quando devidamente desagregadas. A sílica fumada possui partículas elementares com dimensões na ordem dos 12 nm, apesar de não ser possível a sua desaglomeração completa. Tentar encontrar as condições para a máxima desaglomeração e estabilização em meio aquoso é o principal objetivo desta secção. Essa etapa é essencial para a formulação de nanocompósitos baseados em emulsões poliméricas aquosas, pois a incorporação de materiais nanoparticulados terá de passar pela sua dispersão em água, antes ou após a formação da dispersão polimérica, conforme será descrito neste capítulo.

As dispersões aquosas de nano-sílica podem depois ser misturadas com resinas poliméricas comerciais, desde que esteja assegurada a compatibilidade das duas dispersões, ou seja, a dispersão resultante ser ainda estável e fluída. Alternativamente, poder-se-á efetuar a polimerização em presença da dispersão aquosa de nano-sílica, de forma a tentar obter um efeito de encapsulação da sílica pelo polímero formado.

#### **2.3.1. Dispersão com agitação mecânica**

Neste estudo, pretendeu-se estudar a dispersão de elevadas percentagens de Sil-1 (sílica fumada não funcionalizada) em água, com vista à posterior incorporação em emulsões poliméricas. Esta tarefa é dificultada pelo elevado aumento de viscosidade, devido à formação de uma rede interparticular de pontes de hidrogénio entre os grupos hidroxilo presentes na superfície da sílica. Acima de uma determinada concentração, forma-se um gel tixotrópico de difícil processamento. Na Tabela 2. 2 é representada a evolução do aspeto de uma dispersão aquosa à medida que é adicionada Sil-1, sendo utilizado um dispersor mecânico com pá tipo Cowles. A gelificação da dispersão ocorre para concentrações de Sil-1 superiores a 13 %. Após ser submetido a agitação vigorosa, este gel volta a ficar fluído. No entanto, a re-gelificação ocorre após alguns minutos de repouso, devido ao re-estabelecimento de pontes de hidrogénio interparticulares.

**Tabela 2. 2** – Aspeto de uma dispersão aquosa de Sil-1 com diferentes percentagens mássicas.

% Sil-1	Velocidade de rotação (rpm)	Descrição qualitativa da dispersão
2,4	200	Líquido
4,8	294	Ligeiro aumento de viscosidade
7,0	294	Aumento de viscosidade
9,1	294	Aumento da viscosidade, tornando-se difícil a dispersão das partículas
11,1	363	Viscosa, início da formação de gel
13,0	408	Muito viscoso, formação de gel tixotrópico

Desconhecendo-se nesta fase do trabalho qual a concentração de sílica em água necessária para conseguir o teor de incorporação adequado no compósito final, procurou-se simplesmente encontrar formas de minimizar o aumento da viscosidade das dispersões de Sil-1 e avaliar qual a concentração máxima que é possível atingir sem pôr em causa a processabilidade e a estabilidade da dispersão de nanopartículas.

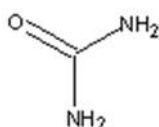
### 2.3.2. Dispersão com emulsionantes e dispersantes

Os resultados apresentados na Tabela 2. 3 indicam o teor máximo de Sil-1 que foi possível dispersar em água até atingir a gelificação. Foi inicialmente testada a utilização de dispersantes (designados D1 a D4 na tabela) em concentrações recomendadas nas fichas técnicas dos produtos. Em nenhum dos casos foi possível ultrapassar o limite de incorporação correspondente ao ponto de gelificação.

Testou-se ainda a utilização de ureia (Figura 2. 5) para facilitar a dispersão. É conhecido o efeito da ureia na quebra de pontes de hidrogénio, como na desnaturação de proteínas [20]. A ureia poderia fazer uma interposição entre as pontes de hidrogénio que se criam entre as partículas de Sil-1, solvatando a sua superfície e minimizando o aumento de viscosidade.

**Tabela 2. 3** – Estudo do efeito da tixotropia da Sil-1 em água com alguns dispersantes e emulsionantes.

Dispersante/ emulsionante	Descrição	Concentração de dispersante / emulsionante (% m/m)	% máxima de Sil-1 até gelificação (m/m)
-		-	<b>13.0</b>
D1	Polieletrólito orgânico não-tóxico obtido por neutralização de grupos carboxílicos com os iões de sódio.	1,0	12,3
		1,5	9,6
		5,0	11,6
D2	Solução de um sal de alquil amónio de um polímero de ácido carboxílico	0,1	12,1
D3	Solução de um sal de amónio de um co-polímero acrílico	0,1	10,9
D4	Solução de um co-polímero em bloco de alto peso molecular	0,1	9,1
Ureia	Composto orgânico cristalino	4,4	13,22
		7,5	18,9
Emulsionante 1	Nonil fenol poliglicol éter	0,2	5,4
Emulsionante 2	Solução aquosa de vinil sulfonato de sódio	0,7	9,0

**Figura 2. 5** – Fórmula estrutural da ureia.

A solução com ureia foi de facto a que obteve os melhores resultados (Tabela 2. 2), conseguindo-se atingir os 18,9 % de Sil-1 com 7,5 % de ureia. No entanto, ao testar a adição desta dispersão às emulsões vinílicas comerciais, estas ficavam bastantes viscosas, não sendo esta uma solução viável.

Foi estudado também o efeito de 2 emulsionantes comerciais: o Emulsionante 1 (álcool etóxlado, tensioativo não iónico) e o Emulsionante 2 (tensioativo iónico). No entanto, com

ambos os emulsionantes o ponto de gelificação da solução foi atingido antes dos 13 % de incorporação.

Deste estudo prévio observou-se que nenhuma das soluções testadas permitiu ultrapassar o “limite de gelificação” de 13 % de sílica fumada em água.

### 2.3.3. Dispersão com sonda de ultra-sons

Para analisar o efeito da utilização de ultra-sons na dispersão das nanopartículas de Sil-1 (para baixas concentrações), após a dispersão mecânica inicial, foi empregue uma sonda de ultra-sons de elevada potência (Hielsher Ultrasound Technology – UIP 1000hd). Testaram-se dois fatores: o tempo e a potência aplicada, de acordo com a Tabela 2. 4.

**Tabela 2. 4** – Experiências efetuadas com a sonda de ultra-sons para potências de 50 e 90 % e tempos de 0, 0,5, 1 e 2 minutos.

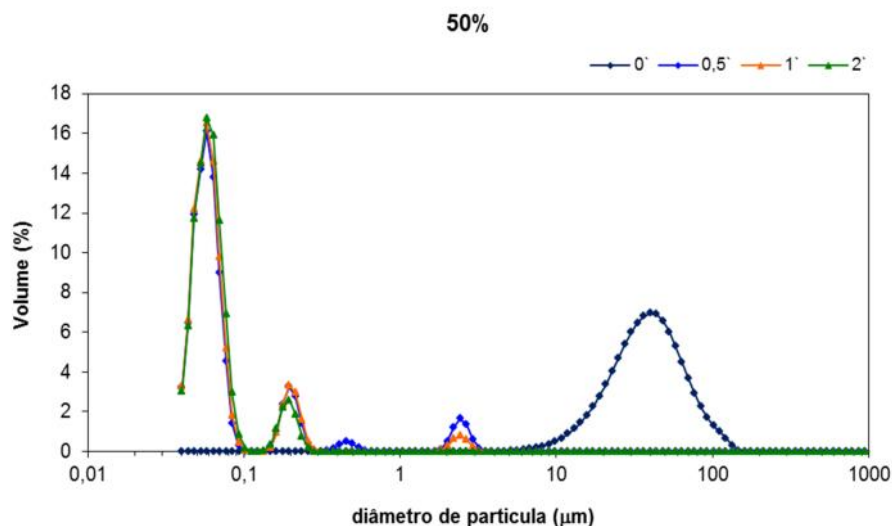
Potência (%)	Tempo (min)
50	0
	0,5
	1
	2
	0
90	0,5
	1
	2
	0

O teste consistiu em preparar dispersões aquosas com 2,5 % (m/m) de Sil-1 a pH neutro, dispersar durante 15 minutos com uma pá tipo Cowles e de seguida submeter as dispersões às condições da Tabela 2. 4. Avaliou-se a distribuição do tamanho de partícula através de um analisador Coulter LS230.

Nas Figura 2. 6 e Figura 2. 7 estão representadas as distribuições do tamanho de partículas para os diferentes tempos de aplicação de ultra-sons para a potência de 50 % e 90 %, respetivamente. Analisando a Figura 2. 6, conclui-se que a dispersão mecânica inicial não consegue desaglomerar completamente as partículas de sílica, sendo visível a existência de aglomerados de dimensões



superiores a 10  $\mu\text{m}$ . À medida que se aumenta o tempo de aplicação de ultra-sons, são sucessivamente eliminados os aglomerados de dimensões micrométricas.

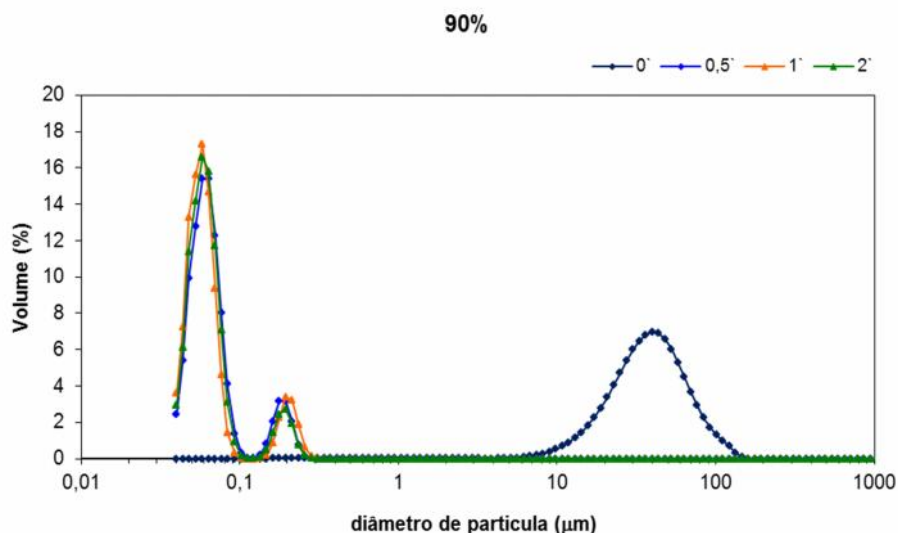


**Figura 2. 6** – Distribuição em volume do tamanho de partículas para a mesma dispersão submetida a diferentes tempos de ultra-sons e uma intensidade de 50 % da potência máxima (2,5 % de Sil-1 a pH neutro).

Na Figura 2. 7, verifica-se que quando se aplica apenas 0,5 minutos a 90 % da potência máxima existe já uma melhoria significativa na desaglomeração da nano-sílica. A distribuição de tamanho de partículas final é já essencialmente nanométrica (inferior a 100 nm), remanescendo apenas uma pequena fração de partículas com tamanhos médios de 200 nm.

Conclui-se que, para uma potência de 50 %, o tempo de exposição a ultra-som de 2 minutos é sensivelmente equivalente ao tempo de exposição a ultra-som de 0,5 minutos para uma potência de 90 %.

Com base neste estudo, decidiu-se utilizar esta técnica durante 1 minuto à potência de 90 % para a dispersão de nano-sílica Sil-1.

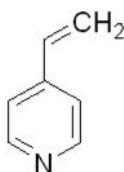


**Figura 2. 7** – Distribuição em volume do tamanho de partículas para a mesma dispersão submetida a diferentes tempos de ultra-sons e uma intensidade de 90 % da potência máxima (2,5 % de Sil-1 a pH neutro).

#### 2.3.4. Dispersão com 4-Vinilpiridina

Uma vez que nenhum dos emulsionantes ou dispersantes tiveram efeito para evitar o problema de tixotropia, decidiu-se testar a utilização de 4-Vinilpiridina (4VP) (Figura 2. 8).

A 4VP é referenciada na literatura [16, 21] como interagindo com a superfície da sílica coloidal pelas suas características básicas. É interessante notar que a 4VP poderá depois ser, em princípio, co-polimerizada com monómeros vinílicos ou acrílicos na superfície das partículas de sílica, de forma a tentar obter um efeito de encapsulação.



**Figura 2. 8** – Fórmula estrutural da 4-Vinilpiridina (4VP).

Juntamente com o estudo da estabilização da Sil-1 com 4VP, foi também analisado o efeito do emulsionante 1, da ureia e do álcool polivinílico (PVA), em combinação com agitação mecânica e/ou aplicação de ultra-sons.

Os ensaios realizados com o emulsionante 1 dispersos com a sonda de Ultra-sons não deram bons resultados (ver Tabela 2. 5), uma vez que a dispersão de sílica tinha tendência a aumentar significativamente de viscosidade, chegando a solidificar em alguns casos.

Na Tabela 2. 5, ensaio1, o objetivo consistiu em adicionar Sil-1 a uma solução aquosa com o emulsionante 1 e a 4VP, mas não foi viável pois a mistura ficou muito viscosa e o pH ficou a 7 ultrapassando o valor das emulsões comerciais a que se pretendia adicionar (pH 5). No ensaio 2, experimentou-se dispersar previamente a Sil-1 em água e juntar esta solução aquosa a uma solução aquosa de emulsionante 1 e 4VP. No entanto, esta solução também não foi exequível, pois ficou muito viscosa, quase sólida.

O ensaio 3 (Tabela 2. 5) teve um resultado bastante relevante. Preparou-se uma solução de Sil-1 misturando apenas Sil-1 a água e agitou-se em ultra-sons, de potência industrial, de cada vez que se observava o início da gelificação. A solução ficou bastante líquida no final e ultrapassou o limite de tixotropia de 13 %, atingindo-se os 28 %. Porém passada uma hora atingia a tixotropia (formação de gel). No sentido de ultrapassar este problema e de manter a solução de Sil-1 líquida durante mais tempo com a incorporação de 4VP, tentou-se novamente estabilizar a solução com emulsionante 1 e 4VP, utilizando a dispersão com a sonda de ultra-sons. No ensaio 4, da Tabela 2. 5, adicionou-se a dispersão de aquosa de Sil-1 à solução aquosa com emulsionante 1 e juntou-se no final a 4VP. Esta metodologia não funcionou e obteve-se um sólido, por isso, de forma a compreender se este problema estava associado ao emulsionante 1 fez-se o ensaio 5 (Tabela 2. 5). Neste ensaio, adicionou-se a dispersão de nano-sílica Sil-1 à solução aquosa de emulsionante 1 e obteve-se um sólido. Deste modo, pode-se concluir que o emulsionante 1 prejudica a estabilidade da solução.

Na Tabela 2. 6 está representado o estudo desenvolvido com a Ureia, a 4-Vinilpiridina e o álcool polivinílico (PVA), dispersos com a sonda de Ultra-sons. Os resultados obtidos não atingiram o objetivo de estabilizar a Sil-1 durante mais tempo. A viscosidade da dispersão de sílica teve tendência a aumentar significativamente, chegando a solidificar em alguns casos.

No ensaio 1, Tabela 2. 6, preparou-se uma dispersão aquosa de Sil-1 dispersa com a sonda e ultra-sons que foi adicionada à solução aquosa de 4VP obtendo-se uma solução com flóculos sólidos provocados pela 4VP que deu origem à formação de agregados de Sil-1.

A dispersão de Sil-1 na solução aquosa de ureia (ensaio 2, Tabela 2. 6), também não foi um processo totalmente viável. Inicialmente, a solução ficou líquida, mas rapidamente a viscosidade aumentou devido à presença da ureia, uma vez que sem esta era estável por 1 hora.

**Tabela 2. 5** – Estudos de estabilização de uma dispersão de Sil-1 com E1.

Ensaio	Solução (g)		Aspetto	Observações
1	Água	93,8	Viscoso e com muita espuma à superfície	pH 4,3 solução com 4% de Sil-1
	E 1	4,2		pH 9 solução com 4VP
	4VP	0,8+0,8		pH 7 adicionar 4VP à H <sub>2</sub> O com E1
	Sil-1	8		pH 7 adicionar a mistura de H <sub>2</sub> O e Sil-1
2	H <sub>2</sub> O + E1	20+4,2	Líquido bastante viscoso, quase sólido	Partiu-se de um pH 5,4
	4VP	3 (gotas)		Adicionar 4VP até pH 7
	H <sub>2</sub> O+Sil-1	73,8+13		Adicionar solução aquosa de Sil-1
	Sil-1	2,7		Adicionar em pó e manter pH próximo de 7
3	H <sub>2</sub> O	73,8	Líquido	Solução bastante líquida que ultrapassa o limite de tixotropia. Solidifica ao fim de algumas horas mas com alguma agitação volta ao estado líquido.
	Sil-1	28		
4	H <sub>2</sub> O + E1	20+4,2	Sólido	Adicionou-se a 4VP sem ultrapassar o pH 7,9
	H <sub>2</sub> O + Sil-1	73,8+28		pH da sol. com Sil-1 4,7 e da sol. com E1 5,8
	4VP	no máximo 1g		Solução final com Sil-1 e 4VP tinha pH 4,3
5	H <sub>2</sub> O + Sil-1	73,8+28	Sólido	E1 prejudica a estabilidade da solução
	H <sub>2</sub> O + E1	20+4,2		

Estudos na literatura referenciam [22] a utilização de vinilpiridina na estabilização de sílica fumada. Neste sentido, experimentou-se novamente dispersar a nano-sílica Sil-1, agora numa solução aquosa de 4VP, mas a solução solidificou. Outro reagente utilizado foi o álcool polivinílico (PVA). Testou-se a dispersão da Sil-1 numa solução aquosa de PVA de forma a manter a solução de Sil-1 líquida durante mais tempo, mas este método foi inviável devido à quantidade de espuma que se formou.

**Tabela 2. 6** - Estudos de estabilização de uma dispersão de Sil-1 com 4VP, Ureia e PVA.

Ensaio	Solução (g)		Aspetto	Observações
1	H2O + 4VP	20+2,2	Flóculos Sólidos	4VP provoca a formação de agregados
	H2O + Sil-1	73,8+28		
2	H2O	73,8	Líquido durante menos tempo e aumento da viscosidade	A ureia provoca um aumento de viscosidade da solução de água com Sil-1
	Ureia	7		
	Sil-1	28		
3	H2O	73,8	Sólido	A adição de Sil-1 em pó à água com 4VP prova a solidificação da solução
	4VP	1		
	Sil-1	5		
4	H2O + PVA I	73,8 + 1	Muita espuma	Forma-se bastante espuma ao tentar adicionar a Sil-1 (efeito "claras em castelo").
	Sil-1	5		

No sentido de estabilizar esta dispersão aquosa com 28 % de Sil-1, e como já foi referido, os ensaios com tensioactivos não se demonstraram viáveis (Tabela 2. 7 – ensaios: 4 e 5, Tabela 2. 6 – ensaios: 2 e 4) e os testes com a 4VP também não corresponderam aos resultados esperados, testou-se o efeito que o pH tinha na solução aquosa de Sil-1 – ensaios 10 e 11. Assim, à água onde se iria adicionar a nano-sílica juntou-se uma base para atingir o pH 10 (ensaio 1, Tabela 2. 7) e noutra um ácido para atingir o pH 2 (ensaio 2, Tabela 2. 7), por último adicionou-se a Sil-1 e obteve-se resultados bastantes distintos. A dispersão a pH 10 ficou muito viscosa, não sendo considerado um estado de tixotropia, uma vez que agitando não lhe era possível voltar ao estado líquido original.

No caso de a dispersão ser efectuada a pH 2, esta manteve-se no estado líquido e só atingia a tixotropia ao fim de aproximadamente 6 horas (nota-se uma melhoria significativa relativamente ao ensaio 3, Tabela 2. 5).

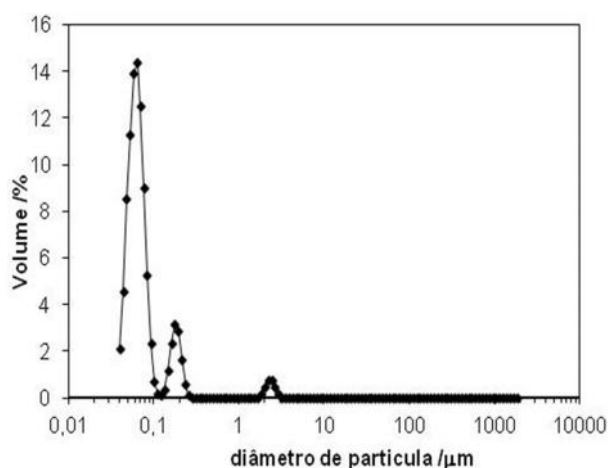
No ensaio 3, da Tabela 2. 7, verificamos que a adição de 11 % de 4-Vinilpiridina (neutralizada com ácido de modo a manter sempre o pH = 2, devido à dispersão da nano-sílica) relativamente à Sil-1 mantém a dispersão líquida e estável, atingindo-se deste modo o objetivo de evitar a tixotropia.

É importante notar que o efeito de solidificação ocorrido no ensaio 3 da Tabela 2. 6 foi provocado devido ao pH extremamente básico da 4VP, e não devido à presença do reagente e consequentemente reações químicas. Por isso, conclui-se também que o pH básico prejudica a dispersão da Sil-1 e consequentemente o seu tratamento de superfície com 4VP. Apesar disto, este problema pode ser solucionado pelo método utilizado no ensaio 3, Tabela 2. 7.

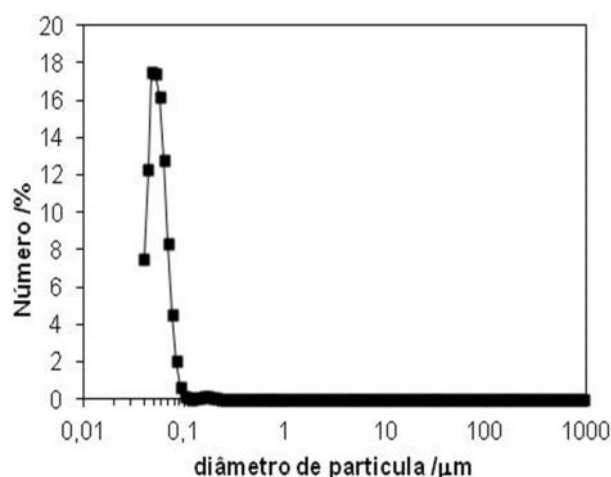
**Tabela 2. 7** - Estudos de estabilização de uma dispersão de Sil-1 com o efeito do pH.

Ensaio	Solução		Aspetto	Observações
1	H2O + NaOH	73 (pH10)	Muito Viscoso	O pH básico provoca um grande aumento de viscosidade
	Sil-1	15,2		
2	H2O + Ácido	73 (pH1,9)	Líquido (estável durante mais tempo)	Objetivo foi atingido quando o pH da solução onde foi incorporada a SiO <sub>2</sub> estava próximo de 2; pH final da solução 1,82
	Sil-1	28		
3	H2O	73,8 (pH 1.89)	Líquido	Objetivo foi atingido, a solução fica líquida e estável.
	Sil-1	28		O pH da solução final é 2,051
	4VP	3		
	Ácido	4,5		

A dispersão de 28 % de nano-sílica Sil-1 em meio aquoso é viável combinando a utilização da sonda de ultra-sons com estabilização com 4VP em meio ácido. A dispersão obtida por este método é fluída / líquida e bastante estável a longo prazo (pelo menos um mês), não revelando qualquer tixotropia. Nas Figura 2. 9 e Figura 2. 10, está representada a distribuição do diâmetro de partículas em volume e em número, avaliada na dispersão obtida. Observa-se que a quase totalidade da sílica está bem desaglomerada, com partículas de diâmetro inferior a 100 nm. Este resultado é bastante relevante, considerando o elevado teor de nano-sílica presente na água.



**Figura 2. 9** - Distribuição em volume do tamanho de partículas para uma dispersão com 28 % de Sil-1 estabilizada com 4VP em meio ácido (ensaio 12 da tabela 4).



**Figura 2. 10** - Distribuição em número do tamanho de partículas para uma dispersão com 28 % de Sil-1 estabilizada com 4VP em meio ácido (ensaio 12 da tabela 4).

Em resumo, foi demonstrado que é possível obter dispersões de sílica fumada não funcionalizada com concentrações superiores a 13 % (m/m), sem que ocorra gelificação, desde que a sílica seja dispersa gradualmente com o auxílio de ultra-sons. A dispersão resultante é no entanto instável, acabando por gelificar ao fim de cerca de uma hora. Se a dispersão da nano-sílica for efetuada a pH baixo (cerca de 2), a estabilidade aumenta consideravelmente, permanecendo a dispersão fluída durante cerca de 6 horas. Por último, a adição de 4VP (protonada, de forma a manter o pH ácido) permite estabilizar a dispersão a longo prazo (mais de um mês).

Foram realizados alguns estudos de forma a tentar compreender o mecanismo da aparente estabilização da nano-sílica em pH ácido e a contribuição da 4VP para o reforço dessa estabilização. Prepararam-se duas dispersões com apenas 8 % de Sil-1, A e B, sendo que a dispersão B continha adicionalmente 4 % de 4VP. O pH de ambas as dispersões foi gradualmente aumentado por adição de base (NaOH) e o aspeto da dispersão registado (ver Tabela 2. 8 e Figura 2. 9). A dispersão A gelificou a pH 5.7, mas torna-se novamente fluída acima de pH 7. Note-se que a quantidade de Sil-1 é de apenas 8 %; para teores superiores a 13 % a gelificação ocorre também para valores de pH superiores a 7. Por outro lado, a dispersão B ganha viscosidade por volta de pH 5, mas não chega a gelificar. Verifica-se, isso sim, a ocorrência de alguma sedimentação.

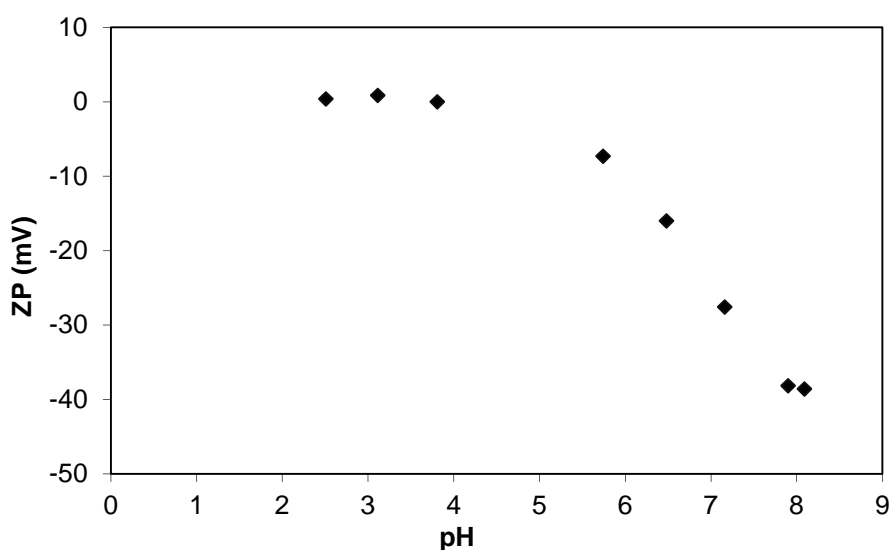
**Tabela 2. 8** – Estabilidade ao aumento do pH de uma dispersão de nano-sílica com 8 % de Sil-1 (A).

Amostra	pH	Aspeto
Disp. A	2,1	Líquido
	2,5	Líquido
	3,1	Líquido
	3,8	Líquido com sedimento
	5,7	Elevada viscosidade e tixotropia
	6,5	Líquido viscoso
	7,1	Líquido com ligeira tixotropia
	7,9	Líquido
	8,1	Líquido

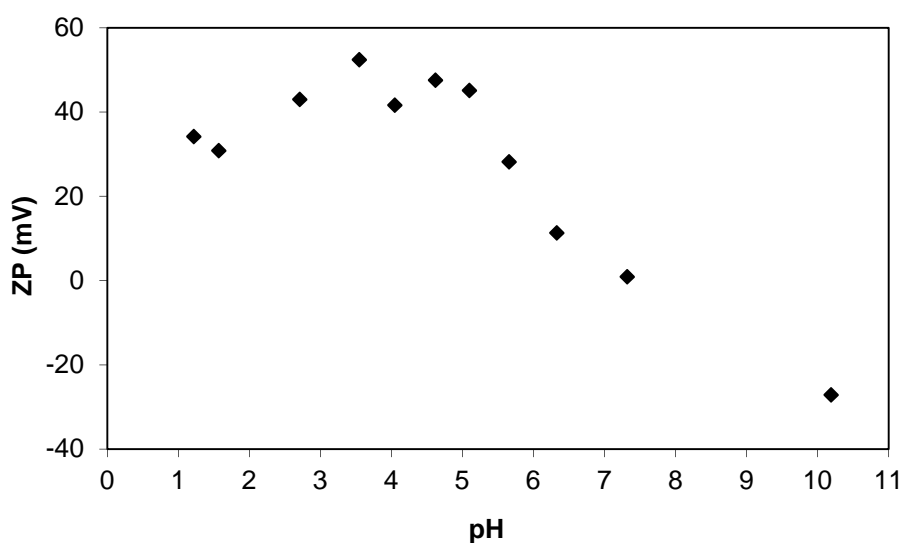
**Tabela 2. 9** – Estabilidade ao aumento do pH de uma dispersão de nano-sílica com 8 % de Sil-1 e 4 % de 4VP (B).

Amostra	pH	Aspeto
Disp. B	1,0	Líquido
	1,5	Líquido
	2,0	Líquido
	3,1	Algum aumento de viscosidade
	4,9	Líquido viscoso com tendência a sedimentar
	6,0	Líquido viscoso com tendência a sedimentar
	6,7	Líquido viscoso com tendência a sedimentar
	7,1	Líquido viscoso com tendência a sedimentar
	7,9	Líquido viscoso com tendência a sedimentar

Foi também medido o potencial zeta das duas dispersões a diferentes valores de pH (Figura 2. 11 e Figura 2. 12). Os resultados obtidos para a dispersão A coincidem com os encontrados na literatura para dispersões aquosas de Sil-1 a baixa concentração [23, 24]. O ponto isoelétrico (potencial zeta nulo) situa-se próximo de pH 2, seguindo-se uma diminuição muito gradual (assumindo valores negativos), que dá lugar a um decréscimo mais abrupto para pH superior a 4. A dispersão B, por outro lado, apresenta potencial zeta positivo a pH ácido, começando a diminuir para pH superior a 5, atingindo o ponto isoelétrico a pH 7.



**Figura 2. 11** – Potencial zeta da dispersão A em função do pH.



**Figura 2. 12** – Potencial zeta da dispersão B em função do pH.



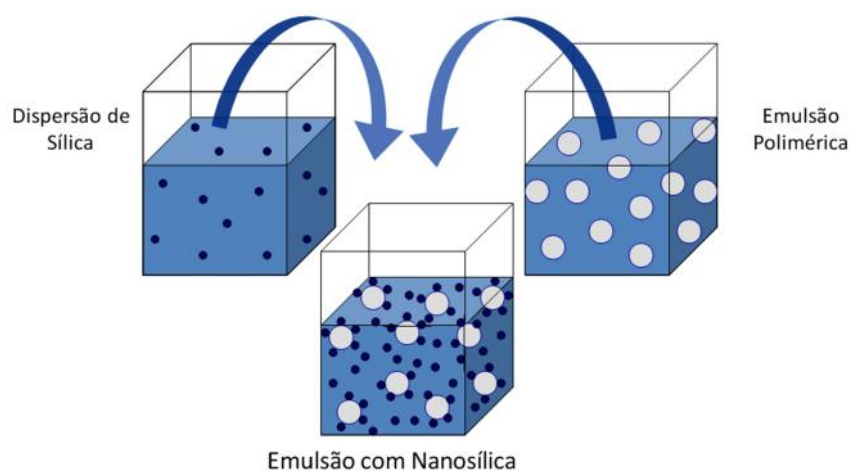
Os resultados de potencial zeta obtidos para a dispersão A (apenas Sil-1 em água) parecem estar em contradição com as observações experimentais quanto à estabilidade da dispersão. É precisamente na vizinhança do ponto isoeléctrico (potencial zeta nulo a pH 2) que esta dispersão se apresenta mais fluída. A gelificação ocorre à medida que o pH aumenta, sendo mais intensa a pH 6. Mas é necessário ter em conta que, para além dos efeitos de estabilização por repulsão eletrostática associados a cargas superficiais, refletidos no potencial zeta, a formação de pontes de hidrogénio interparticulares é um fator importante que pode ter interferência neste sistema. Quando a concentração de sílica é elevada, é provável que ocorra alguma aglomeração na zona do ponto isoeléctrico (pH 2), devido à inexistência de repulsão eletrostática. Este facto faz com que a área superficial exposta de nano-sílica diminua, decrescendo a possibilidade de formação de uma rede interparticular de pontes de hidrogénio. Assim, a dispersão apresenta-se fluída e estável a médio prazo quando o pH é mantido baixo. Quando o meio é tornado mais básico (superior a 5), a acumulação de cargas negativas na superfície permite a desaglomeração das partículas por repulsão eletrostática, aumentando a área superficial, potenciando interação inter-particular e a gelificação do sistema, se a concentração for suficientemente elevada. A pH superior a 8 a gelificação deixa de ocorrer com 8 % de Sil-1, conforme descrito na Tabela 2. 8, provavelmente devido ao efeito preponderante da repulsão eletrostática (potencial zeta é agora inferior a -30 mV). Para concentrações mais elevadas, este efeito não é suficiente para reverter a gelificação, conforme descrito atrás.

Por outro lado, a nano-sílica estabilizada com 4VP (dispersão B) apresenta um potencial zeta elevado (superior a +30 mV) para pH inferior a 5. A solvatação da sílica pela 4VP assegura a estabilização eletrostática das partículas. Para pH mais elevado, no entanto, o potencial zeta entra no intervalo de instabilidade (+30 mV a -30 mV), verificando-se assim aglomeração e sedimentação do sólido. Note-se que é provável que ocorra dessorção de 4VP da superfície da sílica a pH superior a 6, pois quando a 4VP é polimerizada na superfície da sílica (ver secção 2.3.2) a dispersão mantém-se fluída e estável mesmo a pH neutro.

## **2.4. Incorporação de nano-sílica em emulsões poliméricas vinílicas**

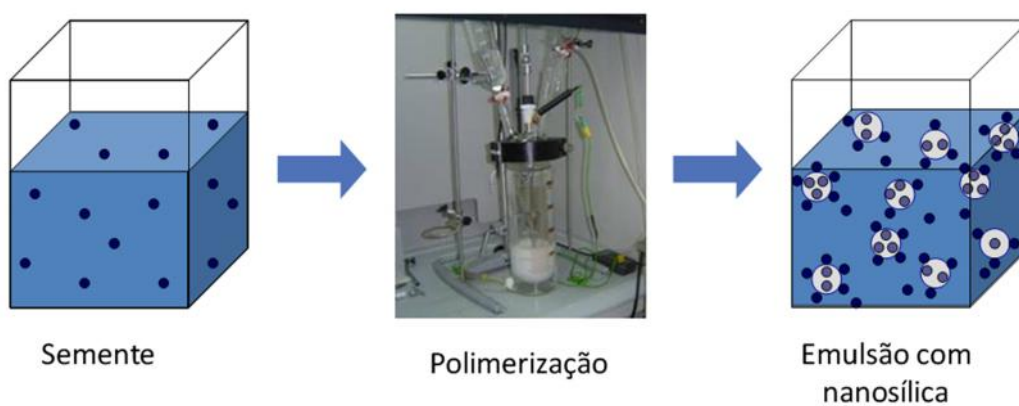
O trabalho desenvolvido visou testar dois métodos de incorporação de sílica fumada nanoparticulada em emulsões poliméricas, aqui designados por incorporação pós-síntese e incorporação pré-síntese.

No método de incorporação pós-síntese (Figura 2. 13) é inicialmente obtida uma dispersão estável de nano-sílica, que é depois adicionada a uma resina comercial de base aquosa. Nesta abordagem, a nano-sílica irá distribuir-se nos espaços intersticiais das partículas poliméricas aquando do processo de coalescência do filme seco.



**Figura 2. 13** – Representação esquemática do método de incorporação pós-síntese.

O método de incorporação pré-síntese (Figura 2. 14) consiste na polimerização em emulsão de uma resina na presença de uma dispersão de nano-sílica. Este método poderá permitir a encapsulação da nano-sílica pelo polímero, incrementando a sua distribuição na matriz polimérica.



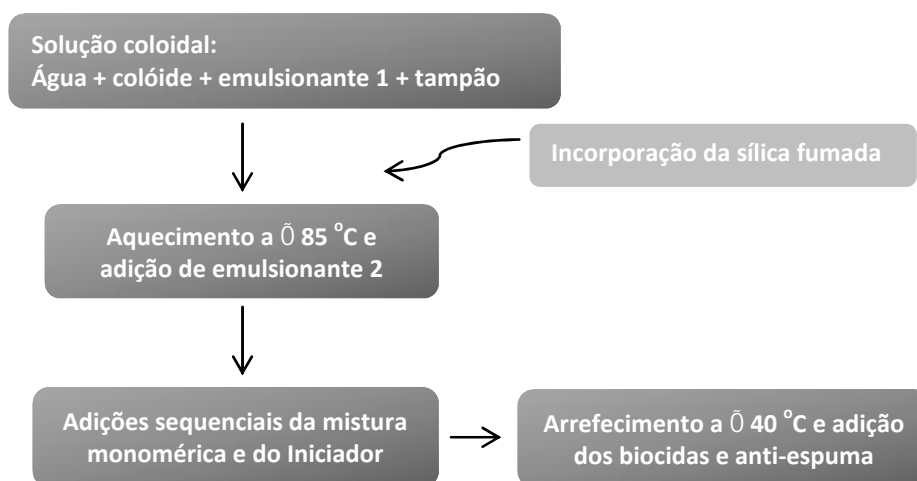
**Figura 2. 14** – Representação esquemática do método de incorporação pré-síntese.

### 2.4.1. Incorporação pré-síntese

#### 2.4.1.1. Polimerização com monómeros vinílicos

A tentativa de encapsulação da nano-sílica em emulsões de polímero vinílico foi estudada no âmbito do trabalho de Mestrado Integrado efetuado pela autora da presente tese [25]. Apresenta-se a seguir um resumo do trabalho e principais resultados, de forma a permitir enquadrar as metodologias adotadas no restante trabalho.

Utilizou-se como referência o procedimento industrial de síntese de uma emulsão vinil/veova, baseada nos monómeros de acetato de vinilo e de éster vinílico do ácido versático – aqui designada de resina VD. As nano-sílicas fumadas Sil-1 e Sil-2 foram adicionadas à solução coloidal de partida, de acordo com o procedimento descrito na Figura 2. 15.



**Figura 2. 15** – Esquema da formulação de uma emulsão vinil/veova e modificação com nano-sílica.

No âmbito do referido trabalho foi adotada a moagem com esferas de vidro como método de dispersão da nano-sílica em água. Neste sentido, iniciaram-se as polimerizações (Figura 2. 16) partindo de pré-dispersões de sílica preparadas por esse método.

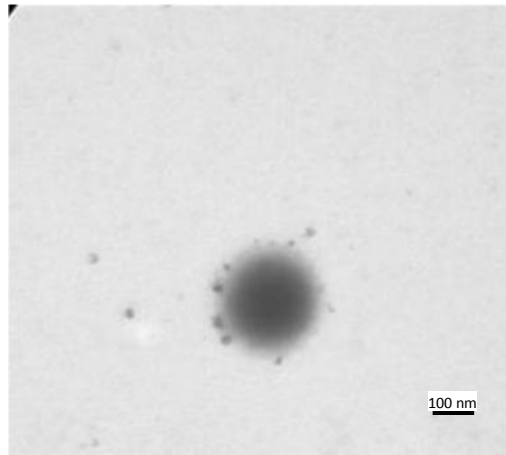


**Figura 2. 16** – Instalação experimental para a polimerização em emulsão.

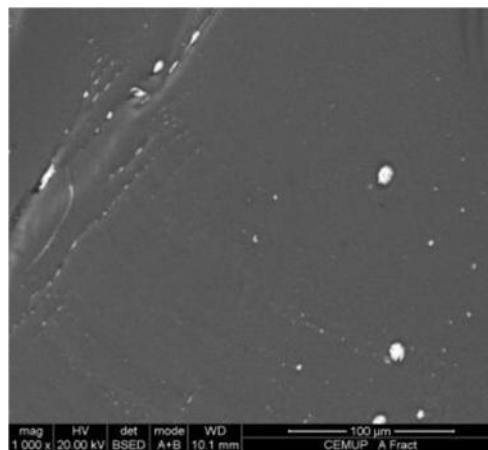
Seguindo o esquema da Figura 2. 15, foram produzidos três tipos de emulsão: referência (sem nano-sílica), incorporando 2,5 % de Sil-1 (no total de emulsão) e incorporando 2,5 % de Sil-2 (no total de emulsão). Em todos os casos foram obtidas dispersões fluídas, com teor de sólidos, nos casos das polimerizações com nano-sílica, apenas cerca de 2 % abaixo do esperado (aproximadamente 50 %). Foram aplicados filmes em placas de vidro, de forma a avaliar qualitativamente a qualidade da dispersão das partículas de sílica no filme polimérico após secagem. Enquanto a película formada com a emulsão de referência era completamente translúcida, o filme contendo Sil-1 apresentou um aspeto homogêneo e liso, mas com uma ligeira opacidade (“haze”). A polimerização com Sil-2 deu origem a um filme com alguns “picos” que lhe conferem um aspeto rugoso, provavelmente devido à presença de aglomerados.

Imagens de TEM recolhidas para as várias dispersões mostraram a presença de partículas de Sil-1 e Sil-2 dispersas na fase aquosa e na superfície das partículas poliméricas, conforme exemplificado na Figura 2. 17. No entanto, não foi possível confirmar a existência de nano-sílica no interior do polímero devido à sua opacidade.

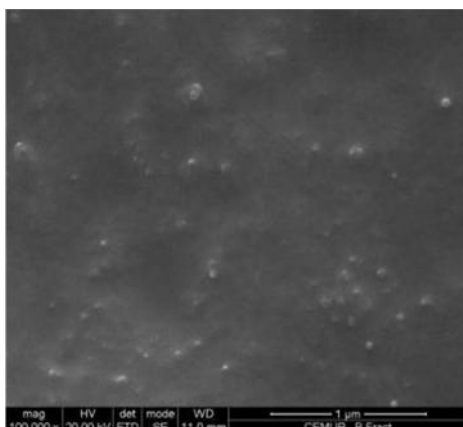
Imagens de SEM da superfície dos filmes formados confirmaram a presença de nano-sílica dispersa em ambas as emulsões, no entanto, existe uma maior aglomeração para a Sil-2. Na emulsão padrão (Figura 2. 18) observa-se a homogeneidade da superfície correspondente ao polímero não carregado. Nas Figura 2. 19 e Figura 2. 20 podem ver-se imagens correspondentes a emulsões com Sil-1 e Sil-2, respetivamente.



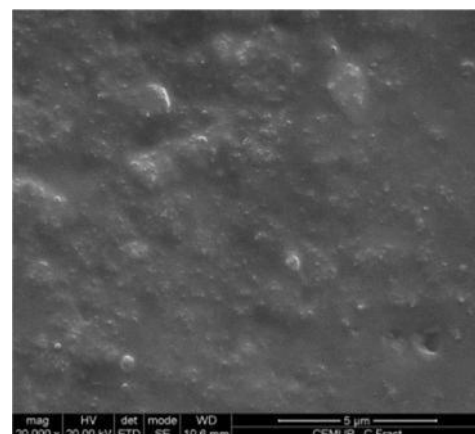
**Figura 2. 17** – Imagem de TEM da emulsão com 2,5 % de Sil-1 (escala:100 nm).



**Figura 2. 18** – Imagem de SEM de filme seco formado a partir da emulsão padrão.



**Figura 2. 19** – Imagem de SEM de filme seco formado a partir da emulsão com Sil-1. (ampliação 100 000X)



**Figura 2. 20** – Imagem de SEM de filme seco formado a partir da emulsão com Sil-2. (ampliação 100 000X)

Tentativas de polimerização com concentrações de sílica (Sil-1 e Sil-2) superiores a 5 % conduziram a produtos de elevada viscosidade e difícil processamento.

#### **2.4.1.2. Pré-dispersão e polimerização com 4-vinilpiridina**

Conforme discutido na Secção 2.2.4., uma dispersão aquosa de Sil-1 pode ser estabilizada recorrendo à adição de 4-vinilpiridina (4VP), permitindo atingir concentrações elevadas, bastante acima do limite ao qual ocorreria gelificação. Com vista a tentar obter uma emulsão vinílica nanocompósita, com teores de sílica superiores a 5 %, procurou-se recorrer à estabilização com 4VP, seguida de polimerização, de forma a evitar a presença de um composto orgânico volátil na dispersão.

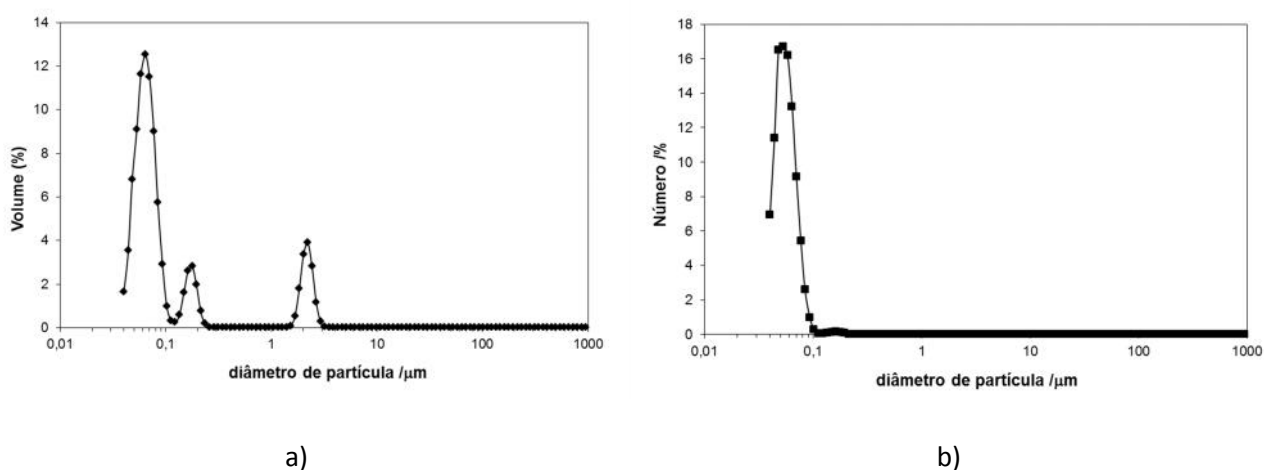
O processo de tratamento de superfície da nano-sílica fumada Sil-1 consiste na adição de 8 % (m/m) desta em água acidificada, seguida de dispersão com uma sonda de ultra-sons de elevada potência, durante 2 minutos, a 95 % (sendo a potência máxima do equipamento de 1000 W). De seguida, adiciona-se, em simultâneo, a 4VP (100 % m/m proporcionalmente à Sil-1, isto é, 8 % (m/m)) e o ácido, gota-a-gota de forma a não existir a aglomeração da nano-sílica. Note-se que se a adição não for efetuada em meio ácido a 4VP aglomera a nano-sílica dispersa, sendo por isso importante a neutralização com ácido de forma a manter o pH próximo de 2 (aproximadamente 12 % (m/m)). Por fim, num reator encamisado (Figura 2. 21) coloca-se esta dispersão e aquece-se a 50 °C, adiciona-se o iniciador e deixa-se a polimerizar durante uma hora. Após este período, e no sentido de garantir a total polimerização, aumenta-se a temperatura até 60-62 °C (note-se que a temperatura de ebulição do monómero de 4VP é 60 °C) e deixa-se a agitar durante 30 minutos. O teor final de sílica na dispersão aquosa foi de 8 % (m/m).

Obteve-se uma dispersão estável e de baixa viscosidade, com uma percentagem de resíduos sólidos final próxima de 20 %, indicando que a polimerização foi praticamente completa.



**Figura 2. 21** – Unidade experimental de síntese de emulsões com reator de 100 ml.

Na Figura 2. 22 é apresentada a distribuição de tamanhos de partícula para a dispersão final. As distribuições em número e volume indicam que a maioria das partículas manteve as dimensões nanométricas da dispersão original (antes da polimerização da 4VP).

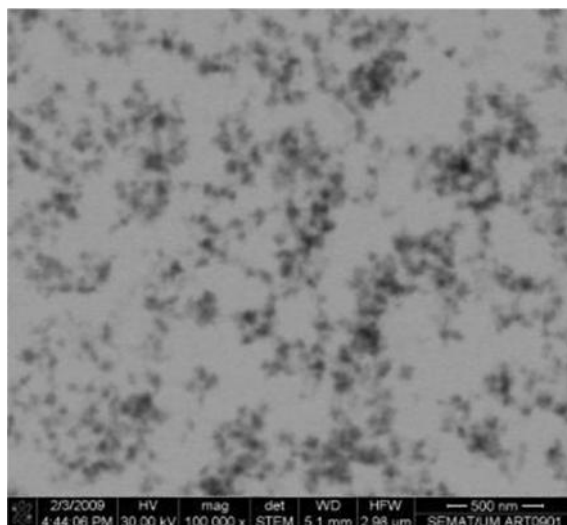


**Figura 2. 22** – Distribuição em volume, a), e em número, b), do tamanho de partícula da emulsão 4VP com 8 % de nano-sílica fumada, após polimerização.

Esta dispersão foi também analisada por STEM, após diluição e secagem. A Figura 2. 23 mostra que a nano-sílica se encontra bem dispersa, sem evidência de aglomeração significativa.

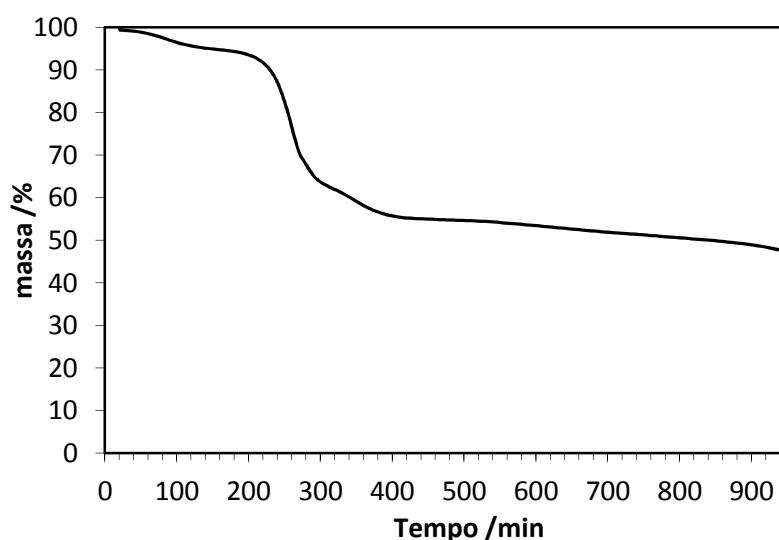
Na Figura 2. 24 é apresentada a análise termogravimétrica efetuada ao resíduo sólido da dispersão, confirmando a sua composição em sílica (40 % em massa). A dispersão de nano-sílica pré-polimerizada obteve uma percentagem de cerca de 20 % (m/m) após a evaporação dos solventes, como já foi referido, o que corresponde à Sil-1 com a 4VP e algum HCl. A partir deste

resíduo fez-se a análise de TGA obtendo-se 40 % de Sil-1 no final, o que está de acordo com o esperado, correspondendo aos 8 % (m/m) de Sil-1 em 20 % (m/m) de resíduo pré-polimerizado.



**Figura 2. 23** – Imagem STEM da dispersão de Sil-1 após polimerização de 4VP (ampliação 100 000x).

O decréscimo de massa verificado antes de atingidos 200 °C é provavelmente devido à evaporação de água residual e de alguma 4VP não completamente reagida. A degradação térmica do polímero de 4VP formado ocorre acima dos 200 °C, verificando-se um decréscimo significativo entre os 200 e os 400 °C, cerca de 40 % (massa), correspondente a essa degradação.



**Figura 2. 24** – Gráfico da análise termogravimétrica da emulsão de 4VP pré-polimerizada com nano-sílica fumada (taxa de aquecimento de 25 °C/min, fluxo de ar sintético - 30 mL/min).



Demonstrada a viabilidade da encapsulação de uma dispersão de Sil-1 com polímero de 4VP, seria posteriormente possível efetuar uma copolimerização com monómeros vinílicos, de forma a obter uma encapsulação da mesma natureza que a resina a usar em revestimentos vinílicos. Essa etapa implica elevar o pH, de forma a evitar a hidrólise do acetato de vinilo em meio ácido. Tal facto não será problemático, dado a dispersão de Sil-1 permanecer estável a pH neutro após a encapsulação com 4VP. Este estudo não foi completado no âmbito do presente trabalho de doutoramento, mas poderá ser relevante como trabalho futuro.

## **2.4.2. Incorporação pós-síntese**

### **2.4.2.1. Nano-sílica não funcionalizada (Sil-1)**

De acordo com o procedimento desenvolvido na Secção 2.3.1.2, a nano-sílica Sil-1 (8 % m/m) foi adicionada a água acidificada, dispersa com uma sonda de ultra-sons e pré-polimerizada com 4-Vinilpiridina em meio ácido.

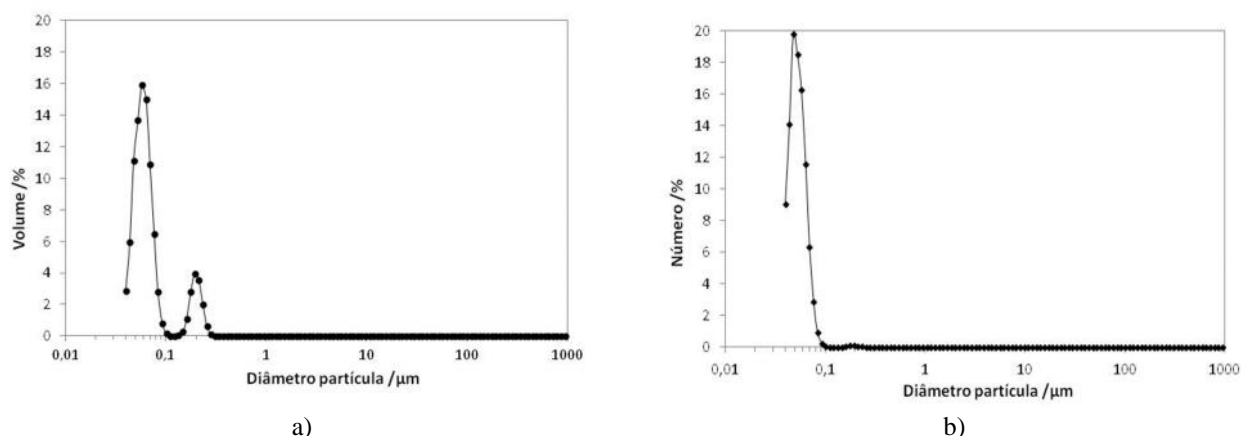
Uma dispersão da nano-sílica Sil-1 pré-polimerizada com 4VP foi adicionada à resina comercial VD, nas proporções de 72 % de dispersão de Sil-1 / 28 % de resina (m/m), obtendo-se uma dispersão viscosa mas processável, após aumentar o pH a 5, apresentando no entanto um carácter tixotrópico. Esta emulsão poderá ser adicionada na formulação de uma tinta, mas será importante fazer-se mais alguns estudos no futuro para esta mistura ser viável pois existem alguns aglomerados. Testou-se também a adição de uma dispersão da nano-sílica Sil-1 pré-polimerizada com 4VP à resina comercial VA nas proporções de 58 % de dispersão de Sil-1 / 42 % de resina (m/m), obtendo-se uma dispersão líquida mas com aglomerados e em que ao longo do tempo existe sedimentação, tornando inviável a sua adição a uma tinta.

Além desta metodologia, foi desenvolvida uma forma alternativa de incorporar a nano-sílica Sil-1 numa formulação típica de tintas intumescentes de base aquosa, sem necessitar da adição de tensioativos ou de tratamentos de encapsulação. O procedimento é descrito no esquema seguinte (Figura 2. 25).



**Figura 2. 25** – Esquema das formulações de uma tinta intumescente base aquosa com e sem adição de aditivo com nano-sílica.

O aditivo consiste numa solução aquosa de Sil-1 estabilizada em meio ácido, evitando a tixotropia causada pela nano-sílica Sil-1. A nano-sílica fumada é dispersa na solução aquosa durante 45 minutos com um agitador de pá tipo Cowles. De forma a garantir a desaglomeração até tamanhos inferiores a 100 nm, este aditivo é sujeito durante dois minutos a uma sonda de ultra-sons Hielssher UIP 1000hd à potência de 90 %. De modo a confirmar o nível de desaglomeração do aditivo, é realizada medição da distribuição do tamanho de partícula. A Figura 2. 26 exemplifica os resultados obtidos, demonstrando a boa qualidade da dispersão.



**Figura 2. 26** – Distribuição, em volume, a), e número, b), do tamanho de partículas do aditivo com 6 % de nano-sílica Sil-1.

Verificou-se que a incorporação desta dispersão na tinta não origina aumento da viscosidade da formulação aquando da adição posterior da emulsão polimérica VD, ao contrário do que ocorre

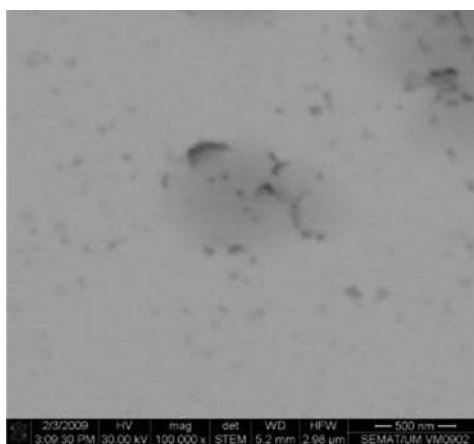
quando as duas dispersões são combinadas previamente à formulação da tinta, conforme já referido.

#### 2.4.2.2. Nano-sílica funcionalizada (Sil-2)

Foi identificado no âmbito do trabalho de Mestrado Integrado efetuado pela autora da presente tese [25] que a nano-sílica Sil-2 pode ser dispersada em água com o auxílio do Emulsionante 1 (tensioativo não iónico do tipo álcool etoxilado). Foi assim testada a combinação desta dispersão aquosa de Sil-2 com dispersões vinílicas, de forma a testar a viabilidade de obtenção de revestimentos vinílicos nanocompósitos.

Prepararam-se dispersões com 20 a 25 % (m/m) de Sil-2 e 3,5 a 10 % (m/m) de Emulsionante 1 (álcool etoxilado), que se combinaram com duas resinas vinílicas comerciais, VD e VA, que estudos anteriores revelaram serem indicadas para a formulação de tintas intumescentes.

Na adição à resina VA (58 % de dispersão de Sil-2 / 42 % de resina (m/m)) obteve-se um produto estável e de baixa viscosidade. As imagens de STEM demonstraram que a nano-sílica ficou dispersa no meio aquoso e em redor das partículas poliméricas, como se pode observar pela Figura 2. 27.



**Figura 2. 27** – Imagem de STEM da resina VA modificada com Sil-2 (escala: 500 nm).

Esta emulsão foi adicionada a uma formulação de uma tinta intumescente. A tinta coalesceu sem problemas de fissuração e obteve-se um filme de tinta seca bem disperso com alguns pequenos aglomerados. Seriam necessários mais testes de otimização, pois a tinta não formou

uma espuma intumescente, possivelmente por ter sílica a mais na sua constituição (5 %/100 % tinta (m/m)).

Por outro lado, combinações da dispersão de nano-sílica Sil-2 com a resina VD, nas mesmas percentagens utilizadas com a resina VA, levaram sempre à solidificação da dispersão resultante, provavelmente devido a incompatibilidade dos tensioativos usados nas duas dispersões. Para ultrapassar este problema, testaram-se outros tensioactivos mas, no entanto, o resultado foi sempre equivalente.

Como já foi visto no estudo desenvolvido com a nano-sílica sil-1 e conhecendo da literatura a sensibilidade da nano-sílica a alterações de pH [22] testou-se este fator. Preparou-se uma dispersão de Sil-2 a pH ácido e outra a pH básico, sendo ambas adicionadas à resina VD. Na adição a pH ácido deu-se a solidificação da resina comercial; no entanto, a adição a pH básico foi viável obtendo-se um produto líquido. Porém, observou-se a ocorrência de sedimentação ao fim poucos dias (aproximadamente uma semana). Testou-se também fazer a mistura das dispersões a pH básico e seguidamente acidificar para pH 5 – valor original da emulsão VD – mas detetou-se, igualmente, sedimentação significativa.

### 2.5. Conclusões

Os principais objetivos do estudo apresentado ao longo deste capítulo foram a obtenção de um método de dispersão estável das nano-sílicas fumadas em água, de forma a permitir a posterior incorporação numa emulsão polimérica e a consequente formação de filmes nanocompósitos orgânicos/inorgânicos. No final deste estudo, conclui-se que este objetivo foi atingido através do método de estabilização da nano-sílica a baixo pH e adição direta na formulação da tinta intumescente.

Uma das principais dificuldades encontradas consistiu no facto de as dispersões aquosas de sílica fumada não funcionalizada (Sil-1) formarem um gel tixotrópico quando são atingidas concentrações de 13 % (m/m), inviabilizando o seu processamento. Verificou-se, no entanto, que dispersões estáveis com concentrações ainda mais elevadas (até 28 %) podem ser obtidas recorrendo a dispersão ultra-sónica em meio ácido. As dispersões permanecem estáveis durante algum tempo (até 6h), acabando depois por gelificar.

Estabilidades de duração muito superior foram conseguidas combinando a desaglomeração por ultra-sons e estabilização com 4-vinilpiridina em meio ácido. As dispersões obtidas têm carácter

nanométrico, possuem baixa viscosidade e são estáveis (pelo menos até um mês). Foi estabelecido um mecanismo explicativo do efeito conjugado do pH e da 4VP na estabilidade destas dispersões, baseado na solvatação da sílica pela 4VP, assegurando a estabilização eletrostática das partículas mantendo a dispersão fluída e estável.

A polimerização em emulsão de um copolímero vinílico na presença de uma dispersão de sílica fumada (com ou sem funcionalização) em concentrações inferiores a 5 % (m/m água) conduz a uma dispersão estável com presença de nanopartículas de sílica na superfície do polímero. Não houve evidência de encapsulação das nanopartículas na matriz polimérica. Concentrações de sílica superiores conduzem a um elevado aumento de viscosidade, impossibilitando o processamento da dispersão.

Pode ser obtida uma encapsulação vinílica da sílica fumada não funcionalizada polimerizando a 4VP utilizada como estabilizante da dispersão. A estabilidade e o caráter nanométrico da dispersão aquosa não são afetados por este encapsulamento. Foram testadas com sucesso razões de polímero/sílica até 50 %.

No método de incorporação pós-síntese, a mistura de uma dispersão aquosa de sílica fumada (funcionalização metacrilato), estabilizada com um tensioactivo não iónico não permite combinar a sílica fumada funcionalizada com algumas dispersões de polímero vinílico, ocorrendo precipitação devido a incompatibilidade dos sistemas emulsionantes. A combinação da dispersão de nano-sílica Sil-1 com a resina VD também não é um método viável, levou ao aumento de viscosidade tornando difícil/impossível a sua adição à tinta.

O método de incorporação pós-síntese de uma dispersão de nano-sílica sil-1 na formulação de uma tinta intumescente parece ser o mais eficiente. O tamanho de partícula é garantido previamente com o recurso a dispersão ultrasónica, que provou ser um método expedito, não existindo aumento de viscosidade durante a adição da emulsão polimérica VD no fabrico da tinta.

## Referências

- [1] J. Yu, J. Yu, Z.-x. Guo, Y.-f. Gao, Preparation of  $\text{CaCO}_3$  / Polystyrene Inorganic / Organic Composite Nanoparticles, *Macromolecular Rapid Communications*, 22 (2001) 1261-1264.

- [2] F. Tiarks, J. Leuninger, H. Wiese, B. Schuler, Nanocomposite Dispersions - An Innovative Approach in Water-based Coatings, Eurocoat, 2005, pp. 1-12.
- [3] B. You, N. Wen, Y. Cao, S. Zhou, L. Wu, Preparation and properties of poly[styrene-co-(butyl acrylate)- co-(acrylic acid)]/silica nanocomposite latex prepared using an acidic silica sol, Polymer International, 58 (2009) 519-529.
- [4] A.C.C. Esteves, A. Barros-timmons, T. Trindade, Nanocómpósitos De Matriz Polimérica: Estratégias De Síntese de Materiais Híbridos, Quim. Nova, 27 (2004) 798-806.
- [5] T. Kashiwagi, A.B. Morgan, J.M. Antonucci, M.R. Vanlandingham, R.H. Harris, W.H. Awad, J.R. Shields, Thermal and Flammability Properties of a Silica – Poly ( methylmethacrylate ) Nanocomposite, Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 2072–2078.
- [6] M. Chen, L. Wu, S. Zhou, B. You, Synthesis of Raspberry-like PMMA / SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Particles via a Surfactant-Free Method, Macromolecules, 37 (2004) 9613-9619.
- [7] J.L. Foschiera, T.M. Pizzolato, E.V. Benvenutti, FTIR thermal analysis on organofunctionalized silica gel, Journal of the Brazilian Chemical Society, 12 (2001) 159-164.
- [8] F. Pavan, S. Leal, T. Costa, E. Benvenutti, A Sol-Gel Synthesis for Thermally Stable Aniline / Silica Material, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 23 (2002) 129-133.
- [9] E. Bourgeat-Lami, J. Lang, Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media., Journal of colloid and interface science, 210 (1999) 281-289.
- [10] I. Piirma, Polymeric Surfactants, 1992.
- [11] M. Rong, M. Zhang, Y. Zheng, H. Zeng, K. Friedrich, Improvement of tensile properties of nano-SiO<sub>2</sub> / PP composites in relation to percolation mechanism, Polymer, 42 (2001) 3301-3304.
- [12] Y.-Y. Yu, C.-Y. Chen, W.-C. Chen, Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica, Polymer, 44 (2003) 593-601.
- [13] X. Ding, Z. Wang, D. Han, Y. Zhang, Y. Shen, Z. Wang, L. Niu, An effective approach to synthesis of poly(methyl methacrylate)/silica nanocomposites, Nanotechnology, 17 (2006) 4796-4801.
- [14] M.Q. Zhang, M.Z. Rong, S.L. Yu, B. Wetzel, K. Friedrich, Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites, Wear, 253 (2002) 1086-1093.

- [15] M.J. Percy, V. Michailidou, S.P. Armes, Synthesis of Vinyl Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites via Aqueous Dispersion Polymerization, *Langmuir*, 19 (2003) 2072-2079.
- [16] M.J. Percy, C. Barthet, J.C. Lobb, M.A. Khan, S.F. Lascelles, M. Vamvakaki, S.P. Armes, B. Bn, Synthesis and Characterization of Vinyl Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites, *Langmuir*, 16 (2000) 6913-6920.
- [17] J.I. Amalvy, M.J. Percy, S.P. Armes, H. Wiese, Synthesis and Characterization of Novel Film-Forming Vinyl Polymer/Silica Colloidal Nanocomposites, *Langmuir*, 17 (2001) 4770-4778.
- [18] C. Barthet, A.J. Hickey, D.B. Cairns, S.P. Armes, Synthesis of Novel Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites via Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers, *Advanced Materials*, 11 (1999) 408-410.
- [19] <http://fumed-silica.net/technique-quality/technique>. (consultado em Outubro de 2012)
- [20] M. Lois Tiffany, S. Krimm, Extended conformations of polypeptides and proteins in urea and guanidine hydrochloride, *Biopolymers*, 12 (1973) 575-587,.
- [21] J.I. Amalvy, M.J. Percy, S.P. Armes, C.a.P. Leite, F. Galembeck, Characterization of the nanomorphology of polymer-silica colloidal nanocomposites using electron spectroscopy imaging., *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21 (2005) 1175-1179.
- [22] M. Motornov, R. Sheparovych, R. Lupitsky, E. MacWilliams, S. Minko, Responsive colloidal systems: reversible aggregation and fabrication of superhydrophobic surfaces, *Journal of colloid and interface science*, 310 (2007) 481-488.
- [23] V. Gun'ko, V. Zarko, V. Turov, R. Leboda, E. Chibowski, E. Pakhlov, E. Goncharuk, M. Marciniak, E. Voronin, A. Chuiko, Characterization of Fumed Alumina/Silica/Titania in the Gas Phase and in Aqueous Suspension, *Journal of colloid and interface science*, 220 (1999) 302-323.
- [24] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles, (1999) 3007-3016.
- [25] J. Pimenta, Incorporação de Nanocompósitos Orgânicos/Inorgânicos em Revestimentos de Elevada Resistência Mecânica e Ambiental, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008, pp. 54.





## **CAPÍTULO 3.**

---



### 3 Caracterização física e reológica de tintas intumescentes

#### 3.1. Introdução

Os sistemas intumescentes são bem conhecidos na indústria da construção para proteção contra incêndios. Os revestimentos intumescentes, em particular, ganharam particular relevância, pelo facto de retardarem o colapso de estruturas de metais e madeira como já foi referido.

Na literatura são referidas várias técnicas experimentais relevantes para o estudo de formulações intumescentes, que vão além da simples avaliação de desempenhos de isolamento térmico, como análises físicas dos sistemas reativos por calorimetria e termogravimetria [1, 2] e estudos reológicos [3-6]. Os últimos são muito relevantes, uma vez que o crescimento da espuma é diretamente afetado pela reologia do meio fundido.

Este capítulo explora várias metodologias de caracterização do desempenho de revestimentos intumescentes para proteção de estruturas de aço em caso de incêndio. Como caso de estudo exemplificativo das potencialidades dos vários métodos, são estudadas duas formulações de tintas intumescentes, baseadas em dois ligantes poliméricos comerciais (copolímeros de acetato de vinilo e ésteres vinílicos de ácido versático). Estes revestimentos foram caracterizados em termos de morfologia de intumescimento, degradação térmica, comportamento reológico e desempenho de isolamento térmico. Obtiveram-se informações adicionais por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) das resinas e componentes reativos. O uso da microscopia térmica combinado com análise de imagem digital forneceu informações relevantes sobre o desenvolvimento da espuma carbonizada ao longo do aumento de temperatura, mostrando que os dois ligantes poliméricos testados originam comportamentos bastante distintos. A caracterização reológica dos ligantes e das tintas, obtida por reometria e análise mecânica dinâmica, respetivamente, permitiu interpretar essas diferenças.

Algumas das técnicas são utilizadas pela primeira vez no contexto de estudo de tintas intumescentes, nomeadamente a microscopia térmica (em que o exemplo mais próximo são os estudos realizados pelo grupo de Nascimento e colaboradores, em misturas compósitas com APP e PER [7, 8]) e a análise mecânica dinâmica.

### 3.2. Materiais e métodos

#### Materiais e preparação da tinta intumescente

As matérias-primas para os revestimentos intumescentes foram fornecidas pela empresa CIN. Os ligantes comerciais utilizados foram duas dispersões comerciais distintas de copolímeros de acetato de vinilo e ésteres vinílicos de ácido versático (com teor de sólidos de 50 %). Os revestimentos foram preparados seguindo a mesma formulação (descrita na Tabela 3. 1) em dispersores de laboratório equipados com turbinas de tipo cowles com velocidades que variam de 850 a 1200 rpm. Cada componente da formulação (dióxido de titânio, MEL, resina, PER e APP) foi adicionado sequencialmente à água para garantir a máxima dispersão inicial.

**Tabela 3. 1** – Composição da tinta intumescente em termos de quantidades de componentes.

<b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>MEL (%)</b>	<b>Resina (%)</b>	<b>PER (%)</b>	<b>APP (%)</b>	<b>Água (%)</b>
6	8	25	8	24	25

#### Métodos de caracterização

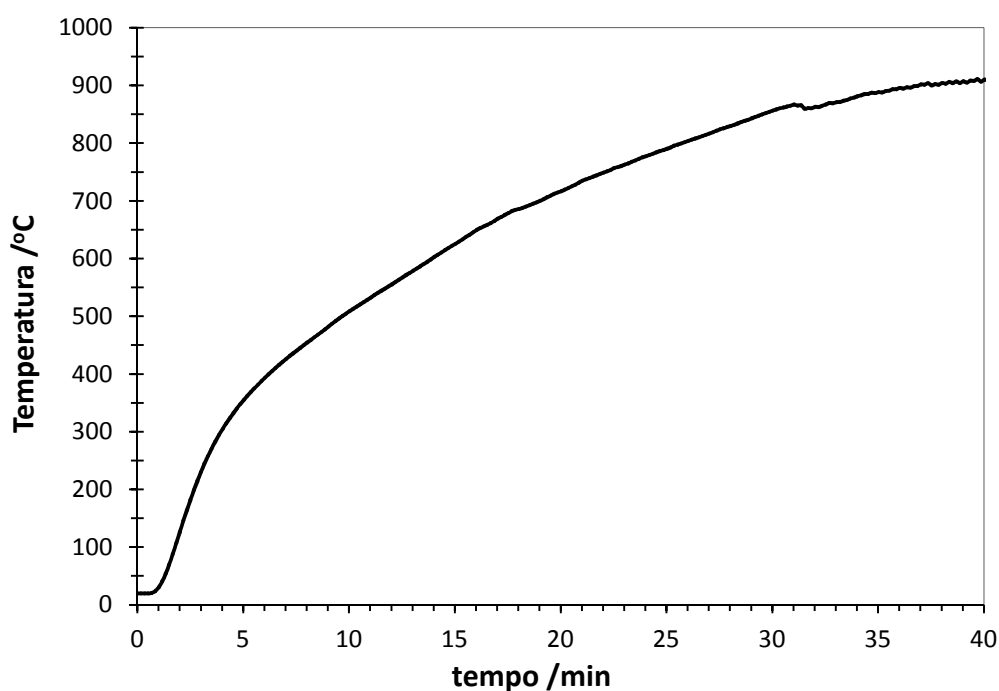
Um equipamento TG 209 F1 Iris (Netzch) foi usado para análise termogravimétrica (TGA). A rampa de temperatura utilizada variou de 20 a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 25 °C/min sob fluxo de ar sintético (30 mL/min). Antes da análise, as amostras de ligante ou de tinta foram aplicadas como filmes finos em substratos de vidro e posteriormente, secas, destacadas e cortadas em pedaços pequenos. Cerca de 5 a 10 mg de ligantes secos foram utilizados nas medições. No caso de formulações de tinta, utilizaram-se apenas cerca de 5 mg para evitar derramamento de espuma intumescente durante a medição. Também por esse motivo, utilizou-se um cadinho especial de platina para estas análises, com cerca de 6 mm de altura.

Um DSC 131 (Setaram) foi usado para medições de calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min em azoto (cerca de 0,3 L/min). Tal como para o TGA, as amostras foram secas como filmes e, em seguida, foram colocadas cerca de 10 mg de cada amostra em cadinhos de alumínio para as análises.

A espessura de intumescência das tintas formuladas foi avaliada em filmes secos com espessura de 1 mm, aplicados em chapas de aço inoxidável (80 x 80 x 5 mm). A espessura de película seca foi medida com um micrómetro de Digimatic MDC-1 SFB (Mitutoyo). As placas revestidas foram colocadas num forno elétrico, sendo submetido a uma taxa de aquecimento de 50 °C/min

durante 15 minutos, seguido por uma etapa isotérmica a 550 °C durante 25 minutos. Após o arrefecimento, a espessura média da espuma carbonizada foi calculada a partir de 6 medições em pontos diferentes de cada placa. Para cada revestimento testado foram preparadas três placas.

Na avaliação da performance de isolamento térmico das tintas intumescentes, utilizaram-se estruturas de aço com a forma de “T” invertido (base: 10 x 13 cm, altura: 13 cm, espessura: 1 cm). Num dos lados verticais, de forma a permitir a inserção de um termopar tipo K, para monitorizar a temperatura interna do provete, fez-se um buraco de 2 cm de profundidade e 1,5 mm de diâmetro. Sobre estes provetes em forma de “T” foram aplicados filmes de revestimento com uma espessura seca entre 750 e 850 µm. As espessuras da película de filme foram medidas com um medidor de espessura de Surfix FN (PHYNIX). As estruturas T foram colocadas num forno e submetidas ao histórico de temperatura, mostrado na Figura 3. 1. Um exemplo de uma estrutura no final de um teste é mostrado na Figura 3. 2.



**Figura 3. 1** – Perfil de temperatura dentro do forno durante um teste de isolamento térmico.



**Figura 3. 2** – Exemplo de estrutura de aço em forma de “T” dentro do forno após um teste de isolamento térmico. Observe a restante espuma branca intumescente.

Uma placa de medição de termopares NI 9211 24 (National Instruments) ligada a um computador foi utilizada para registar a temperatura medida no interior da estrutura metálica. O principal objetivo desta medição foi a identificação do tempo ao qual a temperatura de 500 °C era alcançada dentro da estrutura em “T”, uma vez que a essa temperatura o desempenho de vigas de aço sob carga é criticamente prejudicado [1].

As análises de microscopia térmica foram realizadas no Centro Tecnológico da Cerâmica e Vidro (CTCV) em amostras de revestimentos seco com 3x3x0,2 mm, colocadas num cadinho de platina dentro de um forno tubular. As amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C. Um termopar Pt/Rh18 gravou a temperatura no interior da fornalha, perto da amostra. Uma câmara de vídeo equipada com lente macro gravou a evolução da amostra durante o aquecimento, sob iluminação indireta recorrendo a um sistema de reflexão com espelho.

Um sistema FEI Quanta 400FEG/Edax Genesis X4M foi usado para obter imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM/EDS) das superfícies das espumas intumescentes no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

As análises DMA de filmes finos (cerca de 5 mm x 6 mm x 0,6 mm) foram realizadas utilizando um equipamento Triton Tritec 2000 no modo de tração. Os testes foram realizados entre -100 °C e 350 °C utilizando duas frequências (1 e 10 Hz), com uma taxa de aquecimento padrão de 2 °C/min.

As propriedades reológicas dos ligantes foram medidas utilizando um reómetro de tensão controlada ARG2 (TA Instruments) equipado com placas paralelas (diâmetro 25 mm), com a colaboração do Dr. Loic Hilliou (Universidade do Minho). Os discos cortados dos filmes de

ligantes foram preparados conforme indicado acima e foram colocados nas placas pré-aquecidas (100 °C) do reómetro. O equilíbrio térmico e mecânico das amostras foi monitorizado através da evolução da força normal ao longo do tempo. O módulo perda ( $G''$ ) e o módulo de armazenamento ( $G'$ ) foram medidos sob cisalhamento oscilatório de pequena amplitude (SAOS) a 1 Hz e deformação de 0,05, durante cinco minutos. Em seguida, foi realizado um varrimento de temperatura com uma taxa de 1 °C/min, enquanto que  $G'$  e  $G''$  foram registados com SAOS a 1 e 10 Hz, utilizando um esquema de multifrequência e uma deformação de 0,05. A expansão térmica das placas de cisalhamento foi compensada automaticamente pelo reómetro, mantendo-se assim um intervalo constante de 1 mm. A transformada de Fourier dos sinais oscilatórios de binário selecionados, exportada após os ensaios, indicou que os dados foram gravados no regime linear para toda a gama de temperaturas e que o varrimento da temperatura foi suficientemente lento para permitir a aquisição de dados de torque sinusoidais, confirmando assim a inspeção visual da oscilação de torque e deformação.

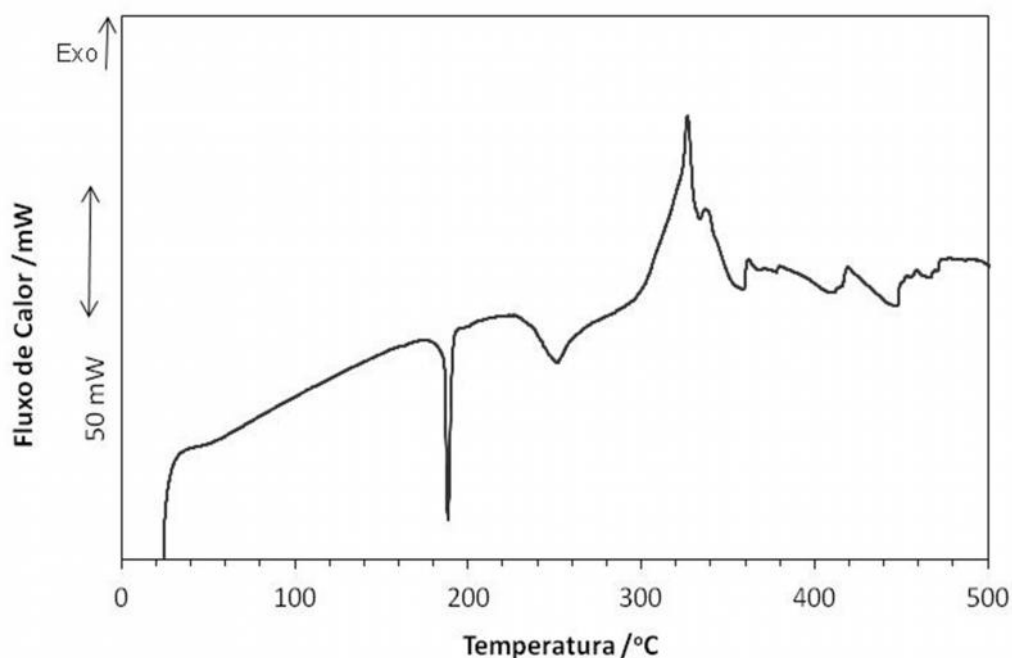
### 3.3. Resultados

#### 3.3.1. Caracterização dos componentes da formulação

Os principais componentes reativos da formulação de uma tinta intumescente, como já foi referido, são o polifosfato de amónia, o pentaeritritol e melamina. Apesar da decomposição térmica desses componentes ter sido já descrita na literatura, aqui é apresentada uma visão geral, com base em medições de DSC e TGA, a fim de permitir o posterior relacionamento com os resultados obtidos para os revestimentos.

O resultado de DSC obtido para uma mistura de APP e PER (24:8 (m:m)), equivalente à proporção usada numa formulação típica, é apresentado na Figura 3. 3. O estreito pico endotérmico que ocorre a 180 °C corresponde à transição sólido-sólido no PER, de cristal tetragonal para a forma plástica cúbica [9, 10] – após a transição para cristal plástico, as moléculas ganham liberdade rotacional mas mantêm uma estrutura cristalina coerente [11]. Um segundo pico endotérmico, a cerca de 250 °C, está relacionado com a fusão do PER [9, 10], e o início da decomposição do APP em ácido fosfórico, com eliminação de amoníaco e água [12, 13]. Finalmente, um pico exotérmico complexo começa próximo de 300 °C, associado a uma reação entre o ácido fosfórico e o PER para formar fosfatos de poliol que se decompõem depois em carbonizado [14].

Os resultados de TGA para a mesma mistura de APP e PER são apresentados na Figura 3. 4. A perda de massa começa ligeiramente abaixo de 200 °C devido à decomposição do PER [15]. Entre os 300 e os 400 °C, aproximadamente, uma outra diminuição significativa na massa de amostra é observada, devido à decomposição de APP em ácido fosfórico e às subsequentes reações de fosforilação do PER e formação de carbonizado [12, 14, 15]. Acima dos 500 °C, a perda de massa restante pode ser atribuída à decomposição do carbonizado, conjuntamente com a evaporação do ácido fosfórico e a sua desidratação em óxido de fósforo, que acaba por sublimar [16]. A 900 °C não resta nenhum resíduo.



**Figura 3. 3** – Termograma de DSC para mistura de APP e PER.

A Figura 3. 5 e a Figura 3. 6 apresentam os resultados de DSC e TGA para a melamina. A decomposição, liberação de amoníaco e dióxido de carbono, começa aproximadamente aos 260 °C e atinge a intensidade máxima por volta dos 360 °C. Não são observadas outras transições antes da decomposição, conforme esperado [12]. A combinação da ação de “insuflação” associada aos gases libertados pela decomposição da melamina com as reações de formação de carbonizado, no mesmo intervalo de temperatura, conduz ao desenvolvimento da espuma carbonosa mecanicamente estável, que retarda o aquecimento do substrato.



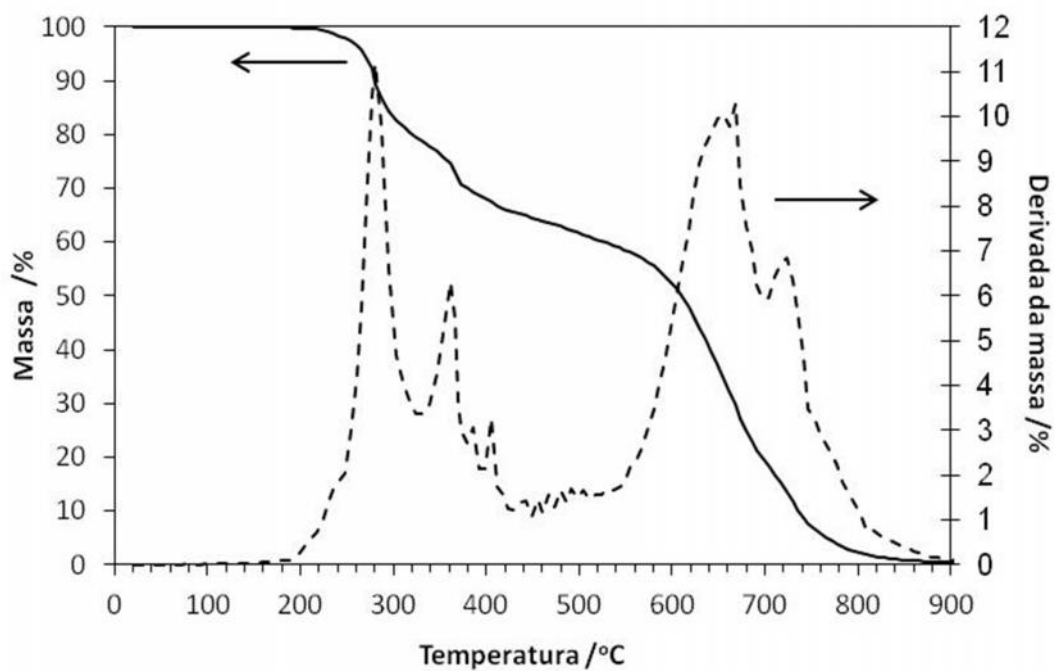


Figura 3. 4 – Resultados de TGA para mistura de APP e PER.

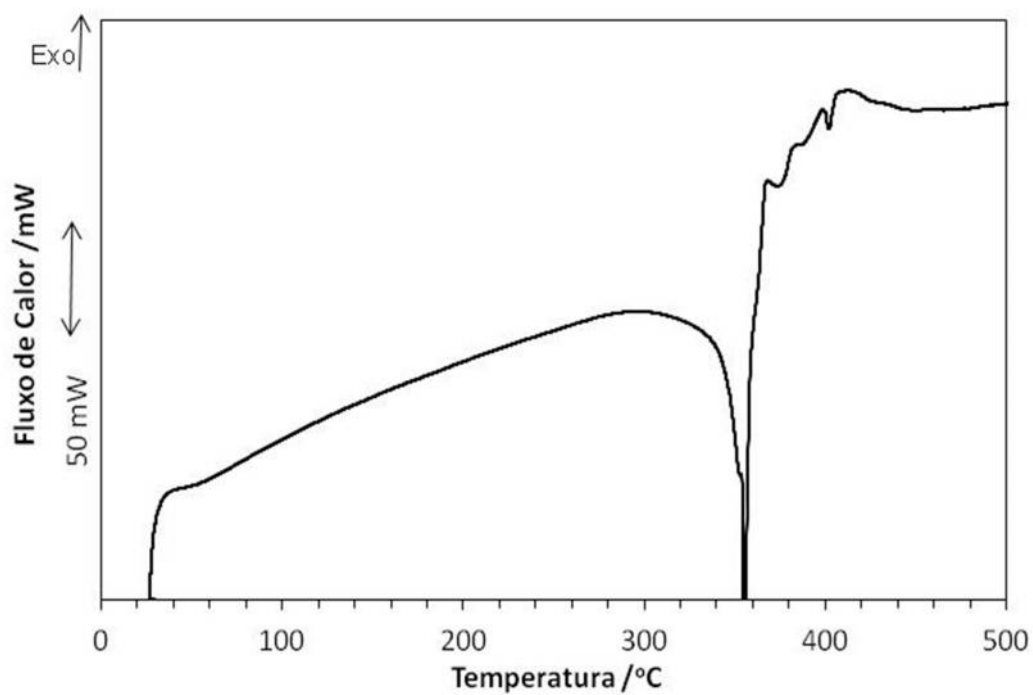


Figura 3. 5 – Termograma de DSC para MEL.

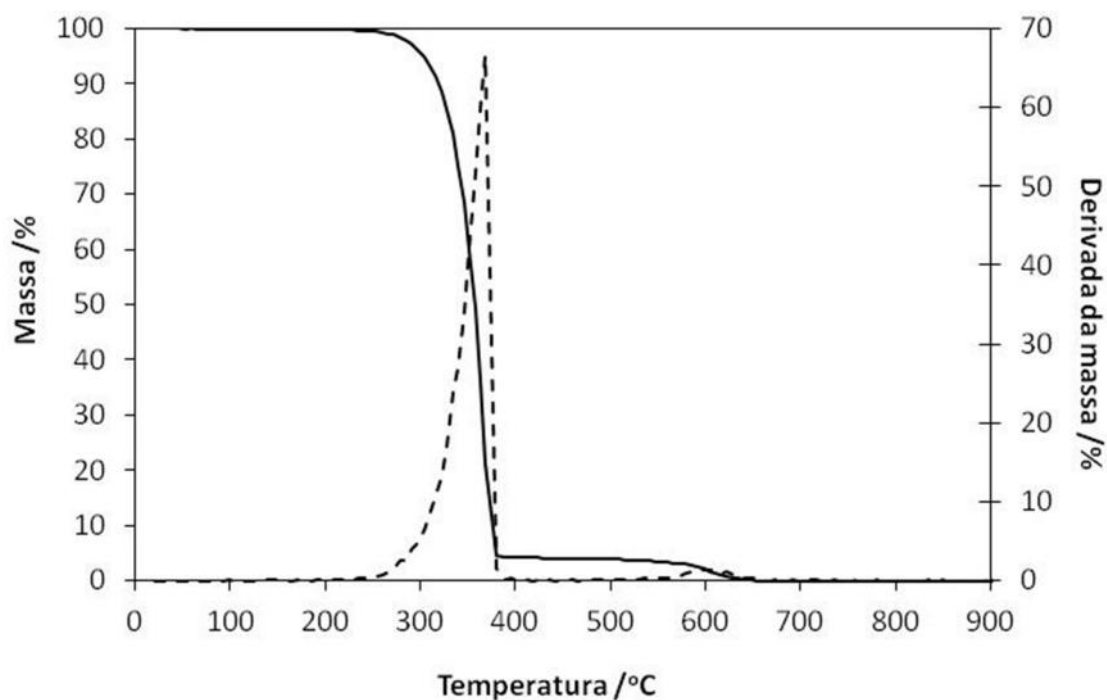


Figura 3. 6 – Resultados de TGA para MEL.

A Figura 3. 7 mostra os termogramas de DSC obtidos para as duas resinas comerciais utilizadas nas formulações das tintas. Um pico endotérmico da degradação, aproximadamente a 315 °C, é visível para ambas. O ligante A apresenta um pico secundário de degradação térmica a uma temperatura mais baixa (240 °C), que não é visível para o ligante B. A análise termogravimétrica, apresentada na Figura 3. 8, confirma que o início da degradação para o ligante A (240 °C) ocorre mais cedo do que para o ligante B (260 °C). Para ambos os ligantes, há uma etapa de perda de massa menos intensa entre 400 °C e 500 °C e outra, ainda menor, entre 520 °C e 600 °C. Sabendo que os dois ligantes contêm acetato de vinilo como co-monómero, a fase inicial de decomposição, que vai até aos 400 °C, pode ser associada a reações de deacetilação (“chain-stripping”), conforme descrito por Rimez et al. [17] para degradação a térmica do poli(acetato de vinilo). O produto de deacetilação foi identificado por estes autores como sendo um polieno altamente insaturado, que degrada a temperatura mais elevada, entre 400 e 500 °C, por cisão da cadeia. Este mecanismo é típico de outros polímeros vinílicos [18, 19].

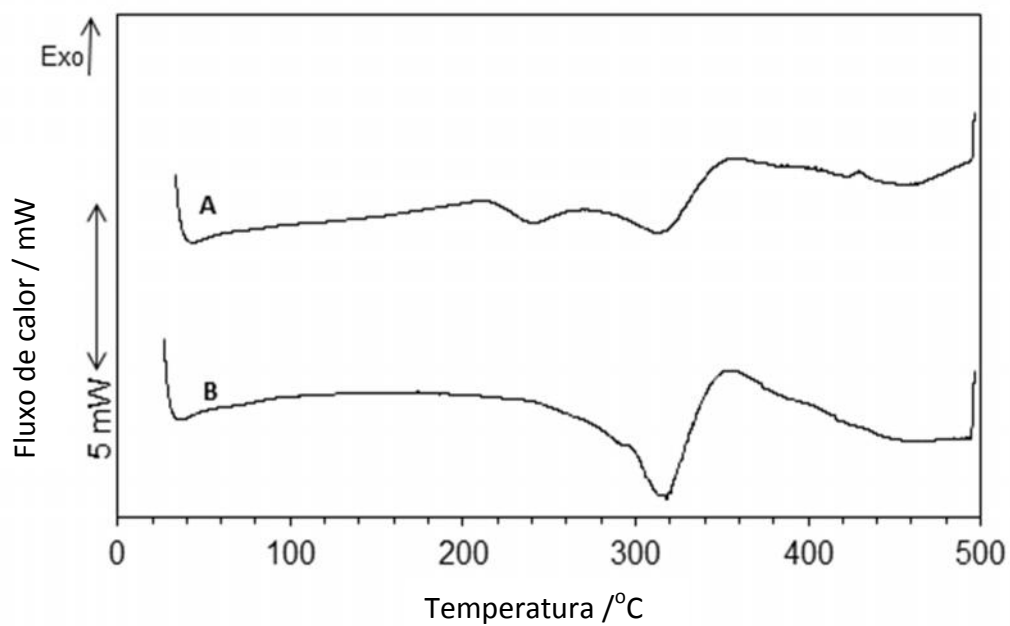


Figura 3. 7 – Termogramas de DSC para os ligantes A e B.

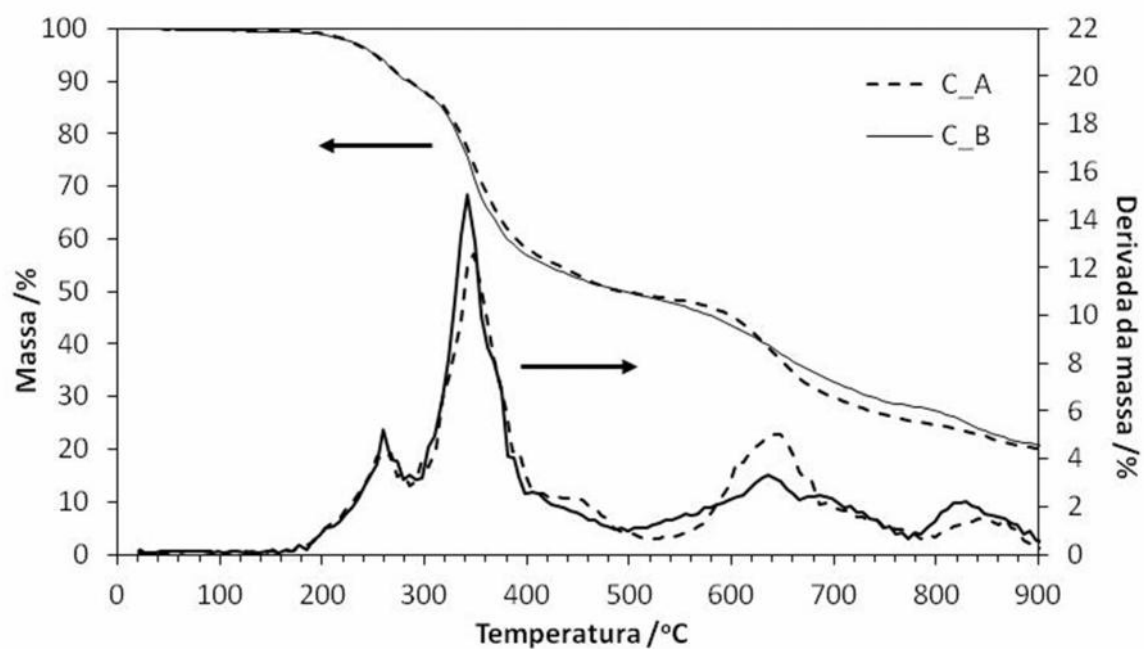
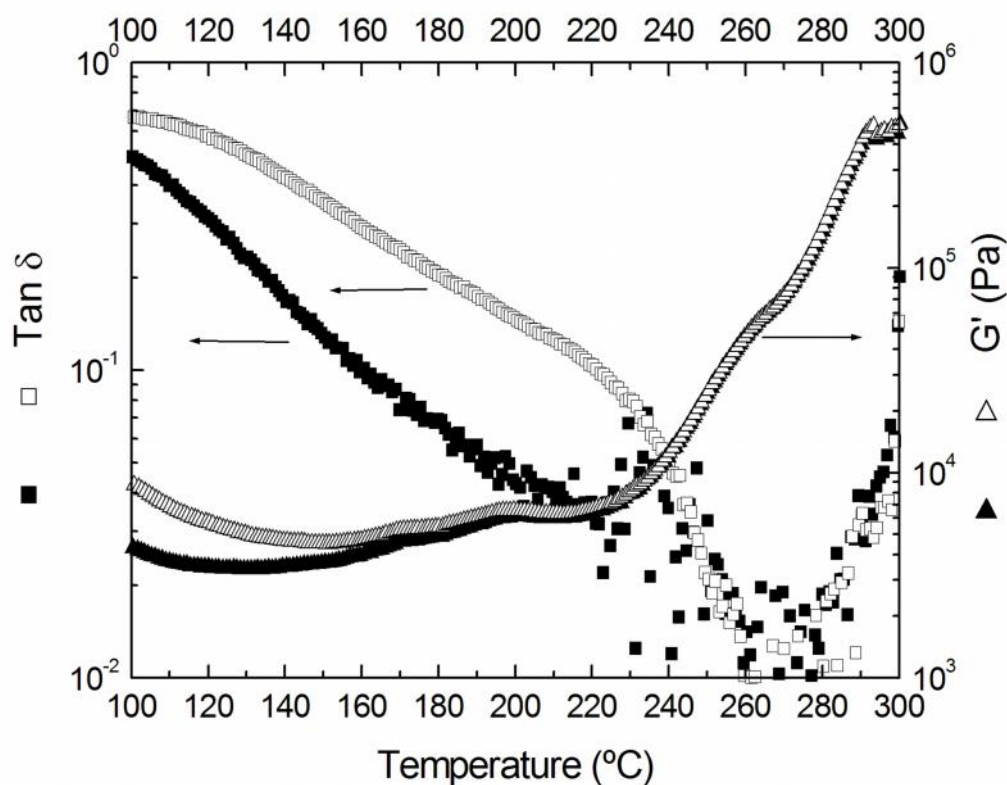


Figura 3. 8 – Curvas de TGA para os ligantes A e B.

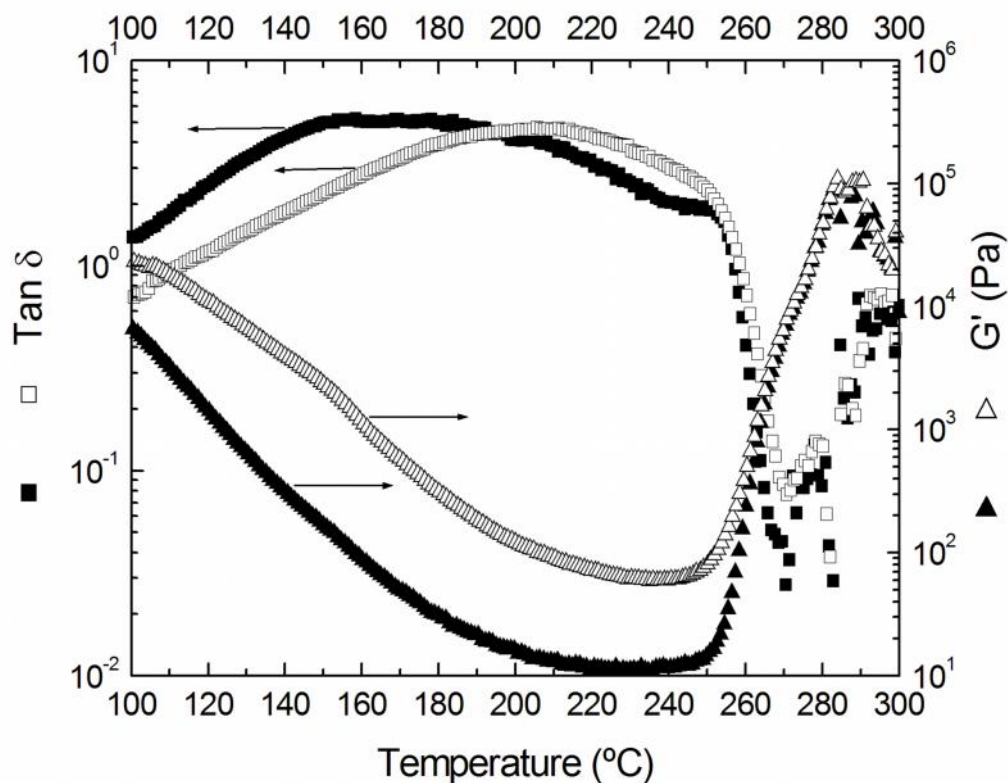
O ligante polimérico tem um papel importante nas propriedades reológicas do meio fluído que se forma durante a expansão da espuma [6]. A reologia dos dois ligantes foi estudada no intervalo de temperatura entre os 100 e 300 °C. Os resultados são apresentados nas Figura 3. 9 e Figura 3. 10. O ligante A (Figura 3. 9) não apresenta nenhuma variação significativa do módulo de armazenamento,  $G'$ , até cerca de 230 °C. Após essa temperatura,  $G'$  aumenta significativamente. O fator de dissipação,  $\tan(\delta)$ , permanece abaixo de 1 para toda a gama de temperaturas, sugerindo um comportamento elástico. Este comportamento foi confirmado a 100 °C, executando um varrimento de frequência, que revelou o espectro mecânico de um sólido viscoelástico com um patamar elástico a baixa frequência (resultados não apresentados aqui). A  $\tan(\delta)$  inicialmente diminui suavemente com a temperatura, até que ocorre uma queda abrupta a partir de cerca de 230 °C, resultando num mínimo situado entre 270 e 280 °C. Esta depressão em  $\tan(\delta)$  está melhor definida nos dados recolhidos a 10 Hz. O ligante B (Figura 3. 10) mostra um comportamento reológico distinto, com  $G'$  diminuindo inicialmente com a temperatura até cerca de 250 °C e, em seguida, aumentando muito bruscamente. O ruído experimental evidencia-se perto de 300 °C. Este é causado pela dificuldade em manter a tensão constante devido à alta elasticidade da amostra e pelo possível deslizamento do material nas placas. O fator de dissipação do ligante B é sempre muito superior ao do ligante A, sugerindo um carácter de líquido viscoelástico a baixa temperatura. Este facto foi confirmado realizando um varrimento de frequência a 100 °C (resultados não mostrados aqui), mostrando um comportamento Newtoniano terminal. Tal como com o ligante A, também neste caso se observa uma diminuição abrupta de  $\tan(\delta)$ , ocorrendo a partir da mesma temperatura que o aumento em  $G'$ , 250 °C, resultando num mínimo localizado a 270 °C e sugerindo uma transição líquido-sólido. Sabendo-se que ambos os ligantes são co-polímeros de monómeros quimicamente idênticos, os distintos comportamentos reológicos observados podem ser atribuídos a diferenças no peso molecular, à razão de monómeros ou mesmo ao tipo e concentração de tensioativos usados. No entanto, esta análise encontra-se fora do âmbito deste trabalho.

De qualquer forma, para os dois ligantes é identificável uma temperatura que marca o início de um aumento significativo do módulo de elasticidade com a temperatura, e, simultaneamente, o início de uma depressão de  $\tan(\delta)$ . Acima desta temperatura crítica ambos os ligantes se aproximam de um comportamento típico de sólidos viscoelásticos, mas A exibe sempre uma maior rigidez que B. O inesperado aumento de  $G'$  acima de uma dada temperatura pode ser compreendido considerando a existência de reações de reticulação envolvendo o polieno formado na degradação térmica do polímero, conforme discutido anteriormente. Este processo

de reticulação confere propriedades elásticas ao material e justifica a diminuição do fator de dissipação. Em concordância com esta hipótese, verifica-se que as temperaturas a que  $G'$  começa a aumentar, para cada ligante, são próximas das correspondentes temperaturas de início de degradação térmica, identificadas anteriormente por TGA (cerca de 240 °C para o ligante A e 260 °C para o ligante B). Deve notar-se, no entanto, que os dois conjuntos de dados (TGA e reologia) foram obtidos para taxas de aquecimento diferentes, o que limita uma comparação direta, uma vez que estão envolvidos processos cinéticos.



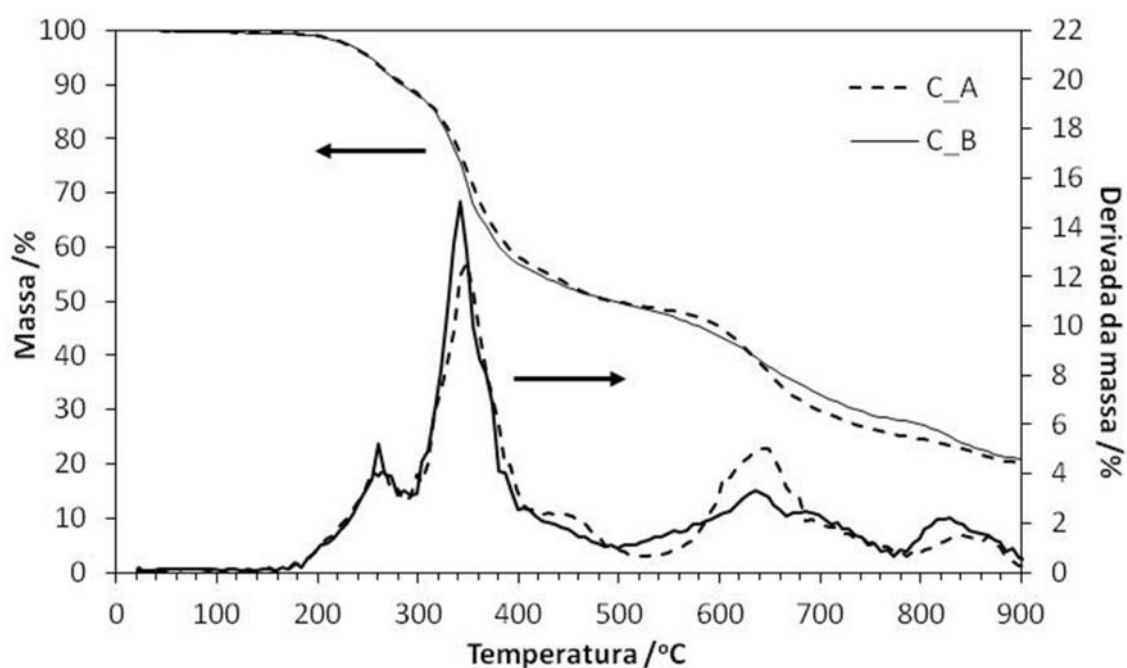
**Figura 3. 9** – Dependência com a temperatura do ângulo de desfasamento  $\delta$  e do módulo elástico de cisalhamento  $G'$  para o ligante A, medidos a 1 Hz (símbolos de sólidos) e 10 Hz (símbolos vazios).



**Figura 3. 10** – Dependência com a temperatura do ângulo de desfasamento  $\delta$  e do módulo elástico de cisalhamento  $G'$  para o ligante B, medidos a 1 Hz (símbolos de sólidos) e 10 Hz (símbolos vazios).

### 3.3.2. Caracterização das tintas intumescentes

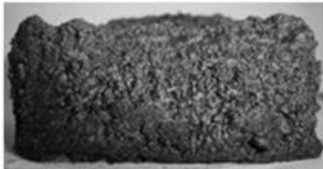

As curvas de TGA das tintas C\_A e C\_B, formuladas com os ligantes A e B, respectivamente, estão apresentadas na Figura 3. 11. Os passos chave da degradação já referidos anteriormente [12, 14, 20] podem ser identificados e são semelhantes para ambos os revestimentos. A perda de massa inicial, compreendida entre 200 e 300 °C, está relacionada com o início da decomposição e das reações do APP, do PER e da resina. Uma perda de massa significativa ocorre na fase seguinte (aproximadamente entre 300 e 400 °C) devido à decomposição da MEL e degradação dos resíduos orgânicos. O gás libertado durante a decomposição da MEL é a maior contribuição para a expansão da espuma. A decomposição final do carbonizado ocorre acima de 500 °C. O material do tipo cerâmico restante consiste em dióxido de titânio e pirofosfato de titânio, formado por reação de APP com dióxido de titânio a uma temperatura superior a 450 °C [10, 21, 22].



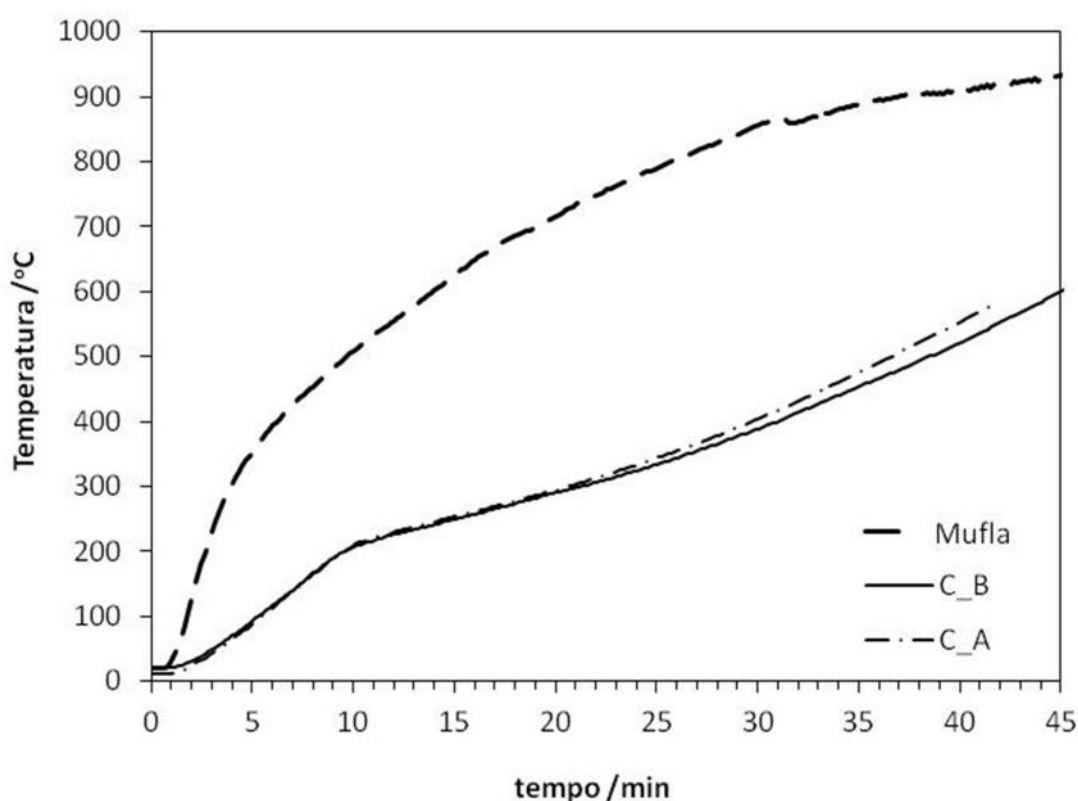
**Figura 3. 11** – Resultados de TGA para as tintas com os ligantes A e B.

As intumescências desenvolvidas pelos dois revestimentos, após o aquecimento até 500 °C são apresentadas na Tabela 3. 2. Ambos os revestimentos apresentam intumescências uniformemente desenvolvidas, no entanto o revestimento B produziu uma expansão com 24 % mais de espessura do que o revestimento A.

**Tabela 3. 2** – Resultado do teste de espessura de intumescência para as tintas C\_A e C\_B.

Tinta	C_A	C_B
Espessura de intumescência (cm)	4,2	5,2
Vista Lateral		

A Figura 3. 12 apresenta os resultados do teste de isolamento térmico realizado para cada revestimento. Em ambos há uma diminuição da taxa de aquecimento quando a temperatura no interior da estrutura de aço é de cerca de 200 °C, associada ao desenvolvimento de intumescência. Acima dos cerca de 250 °C o revestimento A começa a aquecer a um ritmo um pouco mais rápido e acaba por atingir os 500 °C cerca de dois minutos mais cedo do que o revestimento B. Esta diferença está diretamente relacionada com a espessura inferior da intumescência desenvolvida pelo revestimento formulado com o ligante A, que é um fator determinante para o isolamento térmico.



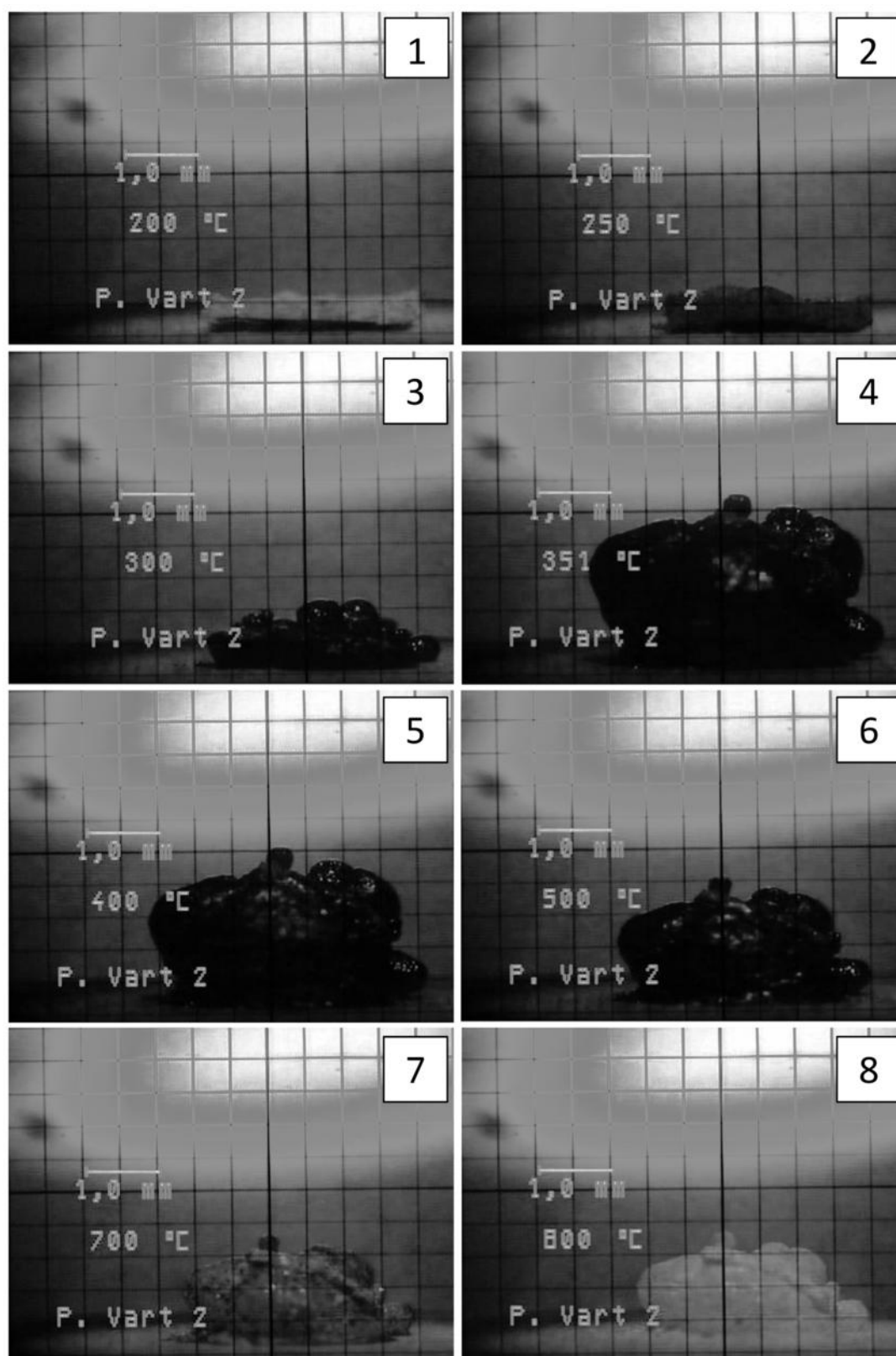
**Figura 3. 12** – Histórico das curvas de temperaturas obtidas no teste de isolamento térmico para as tintas C\_A e C\_B.

Imagens extraídas dos vídeos de microscopia térmica, captadas para ambos os revestimentos, são apresentadas nas Figura 3. 13 e Figura 3. 14, facultando informações relevantes sobre o desenvolvimento do processo de intumescência para cada formulação. Começando com a tinta C\_A, formulada com o ligante A (Figura 3. 13), o material é visto a escurecer consideravelmente entre 200 °C e 250 °C (foto 1 e 2), em consequência das reações de decomposição. Ainda não

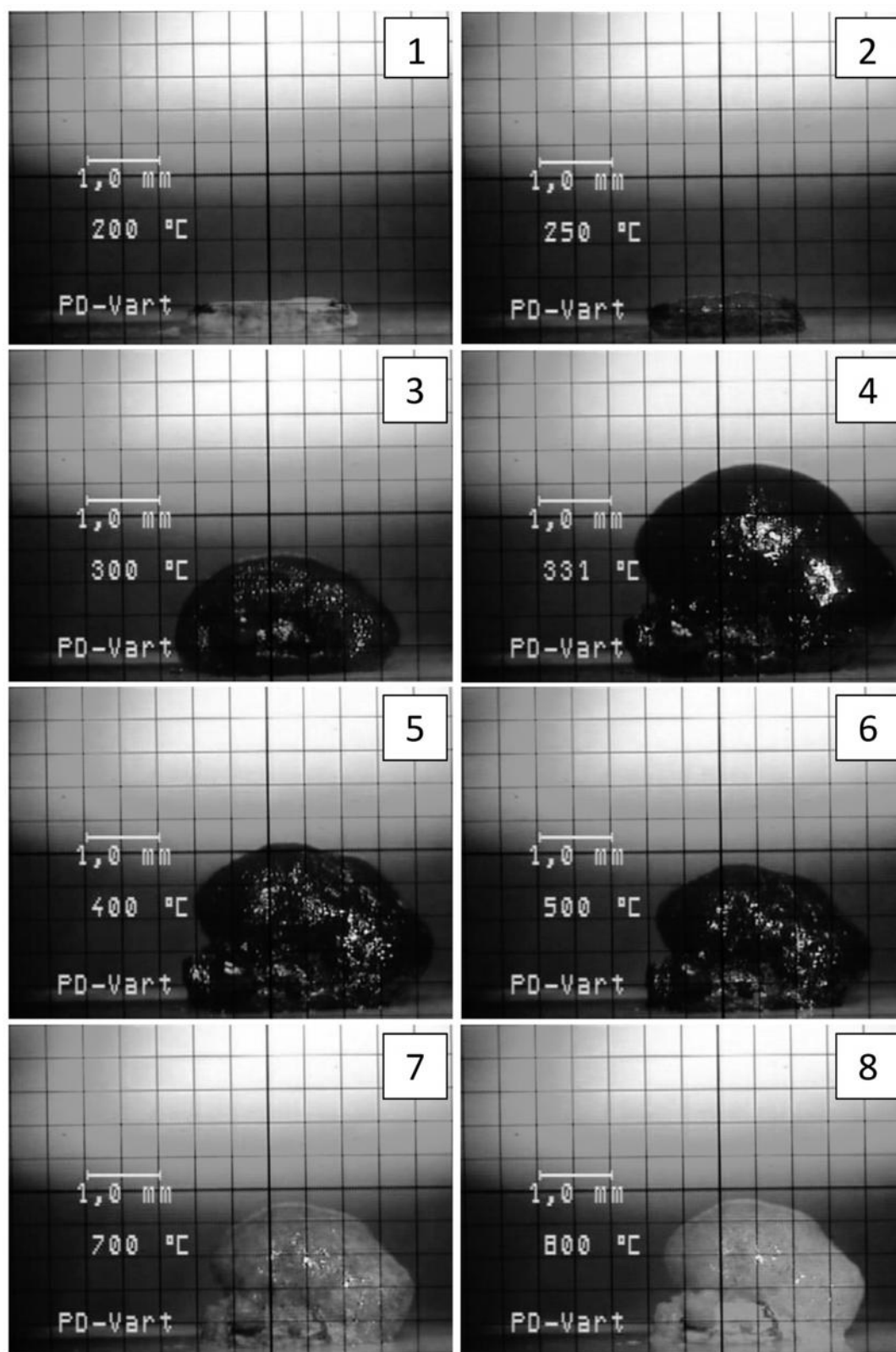


ocorre libertação de gás, pelo que a dimensão da amostra se mantém inalterada. Entre 280 e 300 °C, torna-se visível a formação e rebentamento das bolhas de gás à superfície, devido à decomposição de melamina, no entanto ainda não se dá expansão significativa (foto 3). Apenas aproximadamente aos 310 °C começa uma expansão rápida e uniforme, atingindo o volume máximo perto dos 350 °C (foto 4). Nesta altura, a espuma é formada principalmente por uma espuma carbonizada sólida e já pouco gás é libertado a partir da decomposição da melamina. Devido à diminuição da pressão interna do gás e à decomposição do material orgânico, a espuma contrai lentamente até cerca dos 700 °C (fotos 5 a 7). Ao atingir esta temperatura (foto 7) a espuma já é menos escura, tornando-se completamente branca a 800 °C (foto 8), pois todo o conteúdo orgânico foi decomposto e somente restou material inorgânico (dióxido de titânio e pirofosfato de titânio, como descrito anteriormente).

A tinta C\_B, apresentada na Figura 3. 14, mostra um comportamento semelhante até 250 °C (fotos 1 e 2). A principal diferença reside no facto de a espuma começar a expandir mais cedo, aproximadamente aos 280 °C, e a 300 °C já estar a crescer rápida e uniformemente (foto 3). Não é observado o rebentamento de grandes bolhas de gás na superfície da espuma, sem originar expansão, ao contrário do observado com a tinta C\_A abaixo de 300 °C. A 327 °C a expansão máxima é alcançada. Depois dá-se uma contração lenta (fotos 4 a 6) e, tal como na tinta C\_A, acima de 600 °C é observado um clareamento progressivo (fotos 7 e 8).

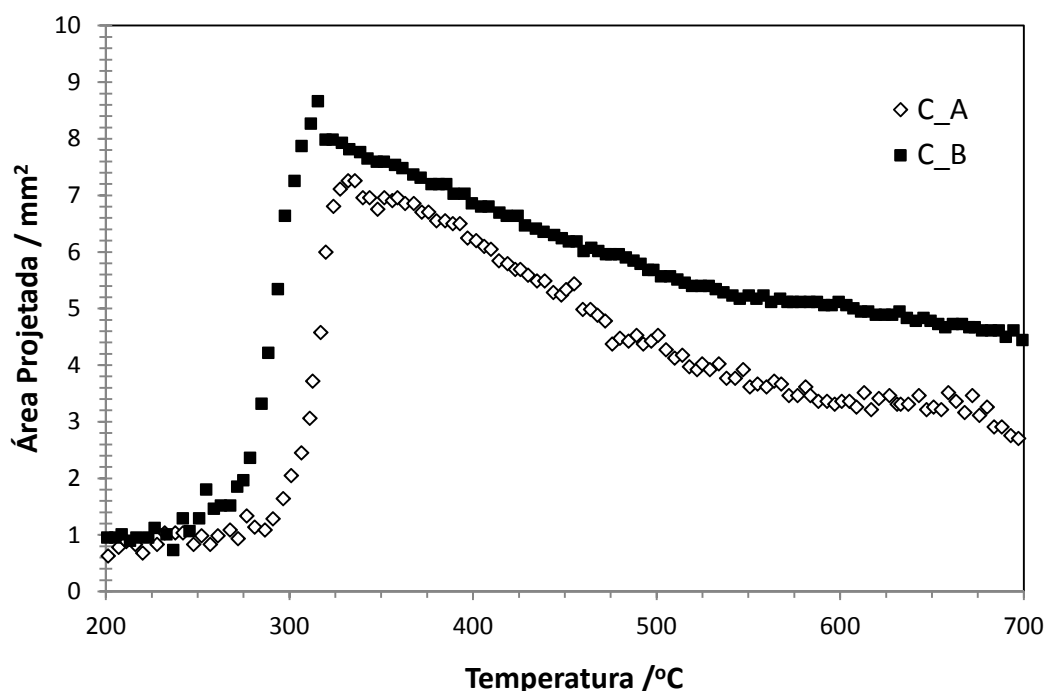


**Figura 3. 13** – Imagens representativas de termo microscopia para a tinta C\_A a diferentes temperaturas (1: 200 °C, 2: 250 °C, 3: 300 °C, 4: 351 °C, 5: 400 °C, 6: 500 °C, 7: 700 °C, 8: 800 °C).



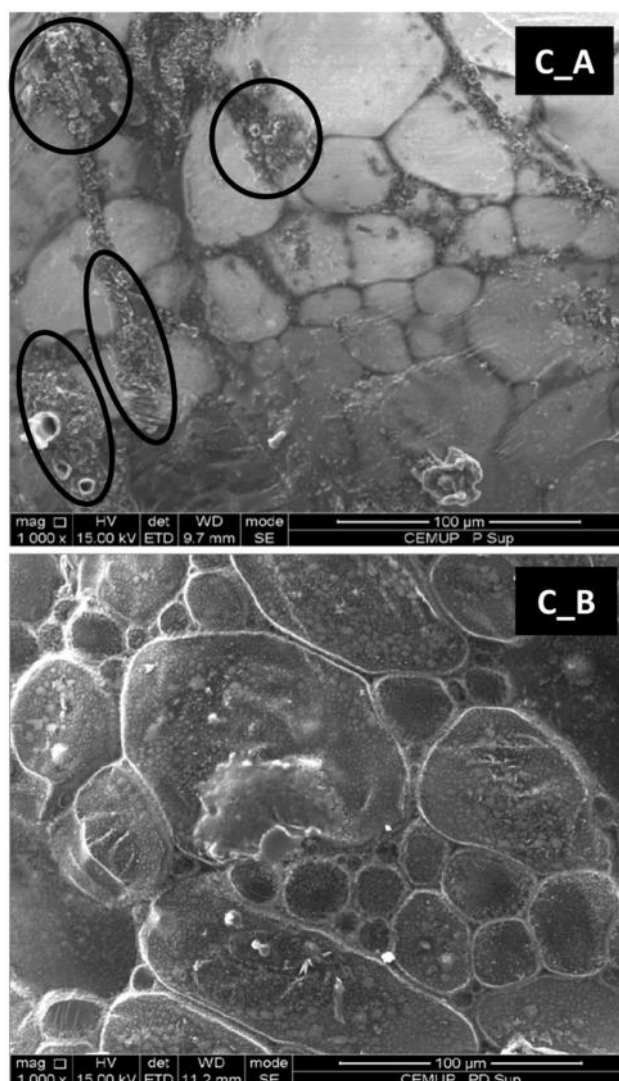
**Figura 3. 14** – Imagens representativas de microscopia térmica para a tinta C\_B a diferentes temperaturas (1: 200 °C, 2: 250 °C, 3: 300 °C, 4: 331 °C, 5: 400 °C, 6: 500 °C, 7: 700 °C, 8: 800 °C).

As diferenças entre as duas tintas podem ser melhor percebidas representando a área projetada do material intumescente em função da temperatura, obtida a partir de análise de imagem dos vídeos de microscopia térmica (Figura 3. 15). Observa-se que o revestimento C\_B começa a expandir rapidamente aos 280 °C aproximadamente, cerca de 20 °C mais cedo do que o revestimento C\_A. Além disso, a área projetada da espuma expandida é sempre mais elevada para o revestimento C\_B, em concordância com o discutido anteriormente.



**Figura 3. 15** – Área projetada do material intumescente em função da temperatura monitorizada para a análise de imagens dos vídeos de microscopia térmica efectuada nas tintas C\_A e C\_B.

As micrografias de SEM da superfície das espumas, formadas após o aquecimento de ambas as tintas até 500 °C são apresentadas na Figura 3. 16. Em ambas as espumas observam-se células grandes e uniformemente distribuídas, sob uma película superficial fina. No entanto, na tinta C\_A algumas regiões intersticiais compactas e não expandidas são visíveis na espuma carbonizada (exemplos estão marcados na Figura 3. 16 por contornos pretos). Este resultado está de acordo com a menor expansão da espuma observada para este revestimento, tanto em medições de espessura da espuma (Tabela 3. 2) como nas análises de microscopia térmica.



**Figura 3. 16** – Imagens SEM da superfície da intumescência das tintas C\_A e C\_B (1000 x ampliação).

Os resultados apresentados indicam diferenças relevantes na expansão da espuma intumescente das duas tintas, resultando num isolamento térmico inferior para o revestimento C\_A. A interpretação deste facto implica analisar o comportamento reológico dos dois revestimentos no intervalo de temperatura em que ocorre a expansão da espuma. É importante referir que não foi possível realizar medições equivalentes às apresentadas anteriormente para os ligantes devido à ausência de um sistema de exaustão de gás no reómetro.

Realizaram-se assim análises de DMA em filmes especialmente preparados obtidos a partir de formulações equivalentes às anteriores, excetuando que não tinham melamina na sua composição. O objetivo foi, por um lado, diminuir a libertação de amônia (gás corrosivo para as partes metálicas do equipamento) e, por outro lado, minimizar a expansão que introduz ruído de medição e altera significativamente a forma e a estabilidade mecânica do material durante o

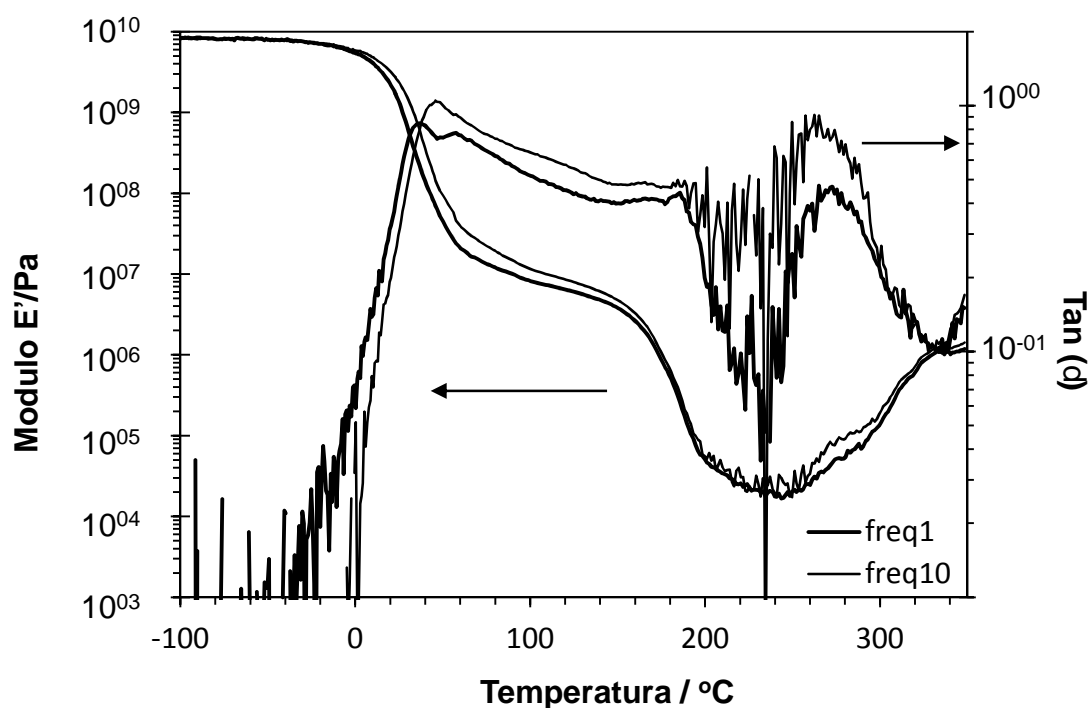
ensaio. A análise dos resultados de DMA apresentados em seguida deve assim ter em conta este facto.

A Figura 3. 17 e a Figura 3. 18 apresentam o módulo de elasticidade,  $E'$ , e o fator de dissipação,  $\tan(\delta)$ , para os filmes F\_A e F\_B – formulados com ligantes A e B, respetivamente – no intervalo de temperatura entre -100 e 330 °C, medidos a 1 e 10 Hz. A temperaturas mais elevadas, a fragilidade do material originou ruído significativo na medição.

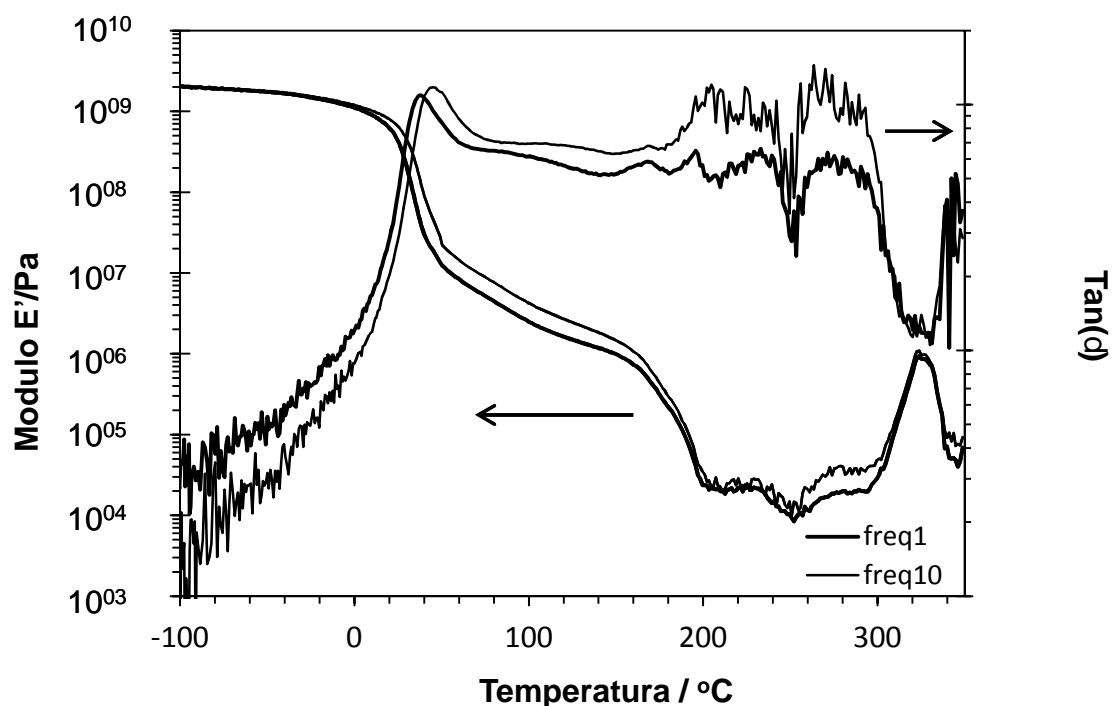
Uma transição é visível em  $E'$  na vizinhança de 35 °C, associada à transição vítrea do ligante, sendo semelhante para as duas formulações. Segue-se um patamar borrachoso, seguido de uma segunda diminuição significativa no módulo de elasticidade, no intervalo entre 150 e 200 °C, em consequência da fusão de APP. O comportamento dos dois filmes é qualitativamente similar até este ponto. Um patamar aparente é visível em  $E'$  para F\_A entre 200 °C e 240 °C. Após esta região o módulo aumenta, possivelmente devido à reticulação do polieno após a decomposição do ligante, como foi evidenciado pelas análises reológicas discutidas anteriormente. Os resultados para o filme F\_B mostram características semelhantes, mas existe uma ligeira depressão em  $E'$  próxima de 250 °C, que não é visível em F\_A. Recorde-se que a fusão do PER ocorre a esta temperatura. Em ambos os filmes é visível que acima de 250 °C  $E'$  aumenta primeiro lentamente e, a partir de 300 °C, mais rapidamente. Esta alteração do declive de  $E'$  em função da temperatura pode ser associada ao aumento da rigidez devido à formação de material carbonizado. Os resultados para os fatores de dissipação (também representados na Figura 3. 17 e na Figura 3. 18) mostram um pico a baixa temperatura, indicando a transição vítrea dos ligantes e um comportamento mais complexo acima de 200 °C, mas a análise é prejudicada pelo ruído da medição. No entanto, deve notar-se que existem semelhanças qualitativas entre as depressões em  $\tan(\delta)$  que são visíveis tanto nos resultados de DMA como nos reogramas apresentados anteriormente para os ligantes (Figura 3. 9 e Figura 3. 10). Em ambos os casos, o ligante B origina um pico invertido mais estreito, localizado a cerca de 250 °C, enquanto que com o ligante A se observa uma transição mais larga. Isto suporta a hipótese de que o comportamento reológico dos revestimentos nesta gama de temperaturas é determinado pela decomposição do ligante e a reticulação do produto resultante.

O filme F\_A apresenta um módulo maior do que o F\_B entre 280 e 310 °C, quando a ação de expansão da melamina se inicia. Isso pode ser uma causa possível para as diferenças observadas no desenvolvimento da intumescência. Recorde-se que as medições reológicas anteriores também indicaram que o ligante A era mais rígido do que o ligante B. Uma maior rigidez pode causar rutura na formação de paredes das bolhas, levando à acumulação de gás em bolhas de maiores dimensões que migram para a superfície, sem contribuir para um crescimento uniforme

das células e expansão da espuma. Como foi mostrado anteriormente, este comportamento estava presente, nessa gama de temperaturas, nas imagens de microscopia de aquecimento para a tinta C\_A. Bolhas de gás relativamente grandes foram observadas a rebentar na superfície do filme antes de se iniciar a expansão uniforme da espuma, a uma temperatura significativamente mais elevada do que para a tinta C\_B. Como resultado desta perda inicial de gás, que não contribuiu para a expansão de espuma, o revestimento C\_A originou uma espessura final de intumescência inferior. Tem sido referido na literatura que um comportamento de líquido viscoso é benéfico para a retenção de bolhas e expansão da espuma, em detrimento de propriedades altamente elásticas, que prejudicam a expansão e podem originar danos internos na estrutura de espuma [6, 23].



**Figura 3. 17** – Resultados de DMA para a tinta F\_A medida a 1 Hz (linha grossa) e 10 Hz (linha fina).



**Figura 3. 18** – Resultados de DMA para a tinta F\_B medida a 1 Hz (linha grossa) e 10 Hz (linha fina).

### 3.4. Conclusões

O objetivo do trabalho descrito neste capítulo consistiu em caracterizar o comportamento físico-químico de duas formulações de revestimentos intumescentes usando uma combinação de técnicas experimentais relevantes. As formulações diferiram apenas nos ligantes utilizados, que são dois produtos comerciais com a mesma natureza química (copolímeros de acetato de vinilo e ésteres vinílicos de ácido versático). Ambos os revestimentos apresentaram um comportamento semelhante de decomposição térmica, com uma etapa principal de decomposição começando aproximadamente aos 240 °C para o ligante A e aos 260 °C para o ligante B. Surpreendentemente, as medições reológicas mostraram um aumento significativo do módulo elástico dos dois ligantes após os correspondentes inícios de decomposição térmica. Isto foi associado a reações de reticulação envolvendo o polieno formado na decomposição (deacetilação) das frações de acetato de vinilo das cadeias. A todas as temperaturas testadas, o ligante A apresentou sempre maior rigidez do que o B.

Os revestimentos formulados com cada um dos ligantes originaram intumescências uniformes, mas o revestimento que continha o ligante B expandiu mais cerca de 24 % do que o



revestimento com o ligante A. Esta diferença foi determinante para o melhor isolamento térmico observado com o revestimento formulado com o ligante B.

As imagens de microscopia térmica indicaram que a tinta C\_B começou a expandir uniformemente assim que a decomposição do agente de expansão (melamina) se iniciou. Com o revestimento C\_A, por outro lado, observou-se o rebentamento de bolhas relativamente grandes na superfície do filme, sem expansão de espuma, no mesmo intervalo de temperatura. A expansão uniforme começou mais tarde, após já ter ocorrido significativa perda de gás.

Os resultados de análise mecânica dinâmica (DMA) obtidos para ambas as tintas (formuladas sem melamina) foram relacionados com os dos estudos térmicos e reológicos realizados anteriormente, revelando uma correlação coerente entre os diferentes estágios observados às diferentes temperaturas. Os módulos elásticos mais elevados medidos na formulação que continha o ligante A, no intervalo de temperaturas correspondente ao início da decomposição da melamina, foram identificados como a causa possível para as diferenças do desenvolvimento da intumescência entre as duas formulações.

As técnicas utilizadas forneceram um extenso conjunto de informações complementares, permitindo o desenvolvimento de uma descrição coerente dos muitos fatores envolvidos no processo de intumescência. A combinação de medições reológicas com análises mecânicas dinâmicas, em particular, mostraram ter um potencial significativo no estudo destes sistemas reativos complexos.

## Referências

- [1] Z. Wang, E. Han, W. Ke, An investigation into fire protection and water resistance of intumescent nano-coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 1528-1535.
- [2] L. Chen, L. Song, P. Lv, G. Jie, Q. Tai, W. Xing, Y. Hu, A new intumescent flame retardant containing phosphorus and nitrogen: Preparation, thermal properties and application to UV curable coating, *Progress in Organic Coatings*, 70 (2011) 59-66.
- [3] M. Jimenez, S. Duquesne, S. Bourbigot, Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 979-987.

- [4] A. Andersson, S. Lundmark, F.H.J. Maurer, Evaluation and Characterization of Ammoniumpolyphosphate – Pentaerythritol-Based Systems for Intumescent Coatings, Wiley InterScience, 104 (2007) 748-753.
- [5] B. Bodzay, K. Bocz, Z. Bárkai, G. Marosi, Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings, Polymer Degradation and Stability, 96 (2011) 355-362.
- [6] S. Duquesne, S. Magnet, C. Jama, R. Delobel, Thermoplastic resins for thin film intumescent coatings: towards a better understanding of their effect on intumescence efficiency, Polymer Degradation and Stability, 88 (2005) 63-69.
- [7] L.R.M. Esteva, R.S.V. Nascimento, The use of heating microscopy in the study of intumescence in waste catalyst containing polymer systems, 75 (2002) 517-533.
- [8] C. Pereira, S.P.S. Ribeiro, L.R.M. Esteva, R.S.V. Nascimento, Influence of clays on the flame retardancy and high temperature viscoelastic properties of polymeric intumescent formulations, 94 (2009) 421-431.
- [9] G. Barone, G.D. Gatta, V.P. Giuria, Enthalpies and Entropies of Sublimation , Vaporization and Fusion of Nine Polyhydric Alcohols, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 86 (1990) 75-79.
- [10] J.-w. Gu, G.-c. Zhang, S.-l. Dong, Q.-y. Zhang, J. Kong, Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings, Surface and Coatings Technology, 201 (2007) 7835-7841.
- [11] A.T. Hulme, A. Johnston, A.J. Florence, P. Fernandes, K. Shankland, C.T. Bedford, G.W.A. Welch, G. Sadiq, D.A. Haynes, W.D.S. Motherwell, D.A. Tocher, S.L. Price, Search for a Predicted Hydrogen Bonding Motif - A Multidisciplinary Investigation into the Polymorphism of 3-Azabicyclo[3.3.1] nonane-2,4-dione, Journal of the American Chemical Society, (2007) 3649-3657.
- [12] Z. Wang, E. Han, W. Ke, Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 5706-5716.
- [13] G. Li, G. Liang, T. He, Q. Yang, X. Song, Effects of EG and MoSi<sub>2</sub> on thermal degradation of intumescent coating, Polymer Degradation and Stability, 92 (2007) 569-579.

- [14] A.R. Horrocks, Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles—the role of char formation and intumescence, *Polymer Degradation and Stability*, 54 (1996) 143-154.
- [15] W. Zaharuddin, B. Ariwahjoedi, P. Hussain, Effect of vermiculite addition on Thermal characteristic of water -based, *Journal of Applied Sciences*, 11 (2011) 1763-1769.
- [16] C. Drevelle, S. Duquesne, M. Le Bras, J.r.m. Lefebvre, R. Delobel, A. Castrovinci, C. Magniez, M.s. Vouters, Influence of ammonium polyphosphate on the mechanism of thermal degradation of an acrylic binder resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2004) 717-729.
- [17] B. Rimez, H. Rahier, G. Van Assche, T. Artoos, M. Biesemans, B. Van Mele, The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 800-810.
- [18] C. Wilkie, A. Morgan, *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd ed., 2010.
- [19] C. Beyler, M. Hirschler, Chapter 7: Thermal Decomposition of Polymers in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 3rd ed., 2002.
- [20] Z. Wang, E. Han, W. Ke, Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating, *Progress in Organic Coatings*, 53 (2005) 29-37.
- [21] G. Wang, J. Yang, Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure, *Surface & Coatings Technology*, 204 (2010) 1186-1192.
- [22] R. Otáhal, D. Veselý, J. Násadová, V. Zíma, P. Nemec, P. Kalenda, Intumescent coatings based on an organic-inorganic hybrid resin and the effect of mineral fibres on fire-resistant properties of intumescent coatings, *Pigment & Resin Technology*, 40 (2011) 247-253.
- [23] P. Anna, G. Marosi, I. Csontos, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, Influence of modified rheology on the efficiency of intumescent flame retardant systems, *Polymer Degradation and Stability*, 74 (2001) 423-426.



## **CAPÍTULO 4.**

---



## **4 Influência da natureza química do ligante no desenvolvimento da intumescência**

### **4.1. Introdução**

Os revestimentos intumescentes quando expostos a temperaturas suficientemente altas sofrem uma expansão significativa, formando uma espuma carbonosa termicamente isolante [1]. Os três componentes reativos típicos, responsáveis pela formação da espuma e pelos processos de carbonização (APP, PER e MEL) são ligados entre si por uma resina polimérica [2, 3], formando um filme homogêneo que pode ser aplicado à trincha, rolo ou pistola de ar comprimido. Também presente na formulação está o pigmento dióxido de titânio, atuando como um opacificante do filme de tinta e como uma carga de reforço da espuma. Devido a preocupações ambientais, a indústria dos nossos dias está principalmente focada no desenvolvimento de formulações de base aquosa.

Além da proporção dos componentes reativos na formulação, o desempenho de um revestimento intumescente também é afetado pelo tipo de ligante polimérico [4, 5]. Isso pode ser associado a diferentes fatores. Em particular, o ligante tem uma importante contribuição para a reologia do meio viscoelástico que constitui o revestimento a altas temperaturas. Quando começa a decomposição do agente expensor, libertando gás, as características reológicas do filme irão determinar a eficácia do processo de expansão da espuma [6]. Além disso, o ligante polimérico também pode contribuir para a formação do material carbonizado (“char”), aumentando assim a quantidade de material termicamente estável na espuma isolante [5]. Assim, a escolha do ligante pode ser uma questão chave na formulação de uma tinta intumescente.

Neste capítulo é estudado o desempenho de revestimentos intumescentes formulados com ligantes de base aquosa de diferentes naturezas químicas: polímeros vinílicos (copolímeros de acetato de vinilo e éster vinílico do ácido versático), polímero acrílico e polímeros estireno-acrílicos. Estudos anteriores publicados nesta área foram realizados, separadamente, com polímeros epóxidos, poliacrilatos e poliestireno [4, 5, 7, 8].

No presente trabalho os distintos ligantes poliméricos são comparados em termos de estabilidade térmica e contribuição para a formação da espuma carbonosa. Imagens de microscopia térmica e medições de reologia a elevadas temperaturas fornecem informações

complementares que são fundamentais para a compreensão das distintas performances de proteção de fogo observadas com os diferentes ligantes. Os revestimentos formulados são caracterizados relativamente ao desenvolvimento de intumescência e desempenho de isolamento térmico.

## **4.2. Materiais e métodos**

### ***Materiais e preparação da tinta intumescente***

As tintas intumescentes testadas foram preparadas com a mesma composição (Tabela 3.1), contendo 25 % de ligante polimérico. Todos os materiais foram fornecidos pela CIN S.A. (Maia, Portugal). Diferentes resinas comerciais de base aquosa foram utilizadas como ligantes nas formulações; a natureza química dessas resinas foi vinílicas, acrílicas e estireno-acrílicas (Tabela 4. 1). As tintas foram preparadas em dispersores de laboratório com pá de agitação tipo cowles e gama de agitação que varia entre os 850 e 1200 rpm. Cada componente da formulação (dióxido de titânio, MEL, resina, PER e APP) foi adicionado sequencialmente à água inicial para assegurar o máximo de dispersão. Foi tomada atenção especial para evitar o sobreaquecimento da mistura o que poderia originar uma degradação prematura.

### ***Métodos de caracterização***

Os métodos de caracterização utilizados para avaliar a influência da natureza química do ligante nas tintas intumescentes foram análises de TGA às tintas e aos seus constituintes, análises de DSC às resinas comerciais, avaliação do desenvolvimento de intumescência, performance do teste de isolamento térmico, análises de microscopia térmica das tintas e microscopia de varrimento SEM à superfície das espumas formadas. As propriedades reológicas das resinas também foram estudadas utilizando um reómetro. Os métodos utilizados foram descritos pormenorizadamente no capítulo 3.



**Tabela 4. 1** – Natureza química das resinas utilizadas nas formulações das tintas intumescentes.

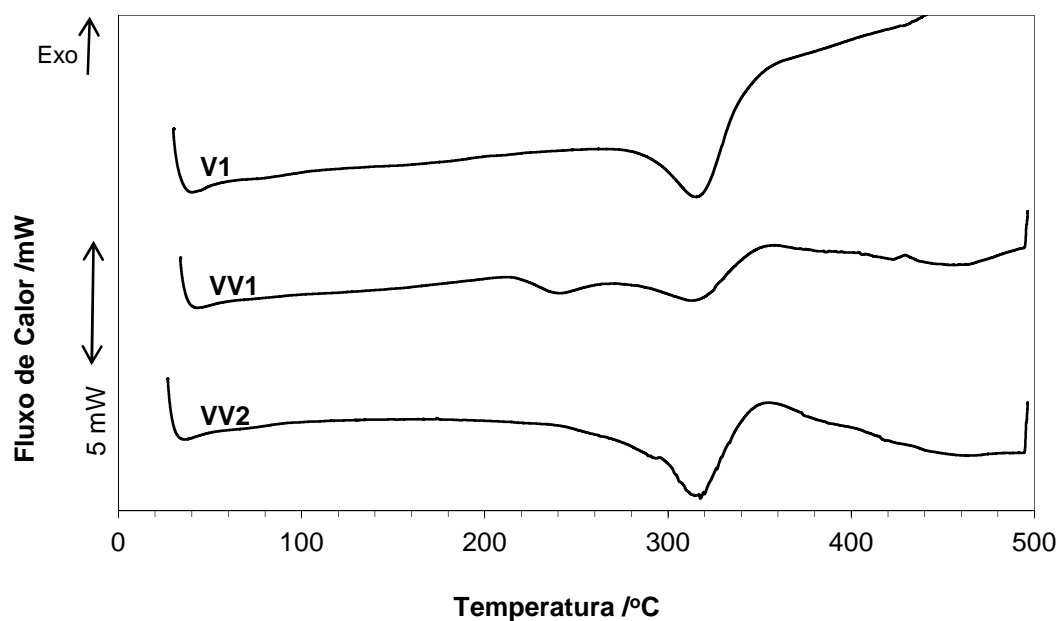
<b>Tinta</b>	<b>Resina</b>	<b>Natureza química da resina</b>
C_VV1	VV1	copolímero de acetato de vinilo e éster vinílico do ácido versático
C_VV2	VV2	copolímero de acetato de vinilo e éster vinílico do ácido versático
C_V1	V1	polímero de acetato de vinilo
C_A1	A1	copolímero de ester de ácido acrílico e metacrílico
C_EA1	EA1	copolímero de acrilato de butilo e estireno
C_EA2	EA2	copolímero de ester de ácido acrílico e estireno

### 4.3. Resultados

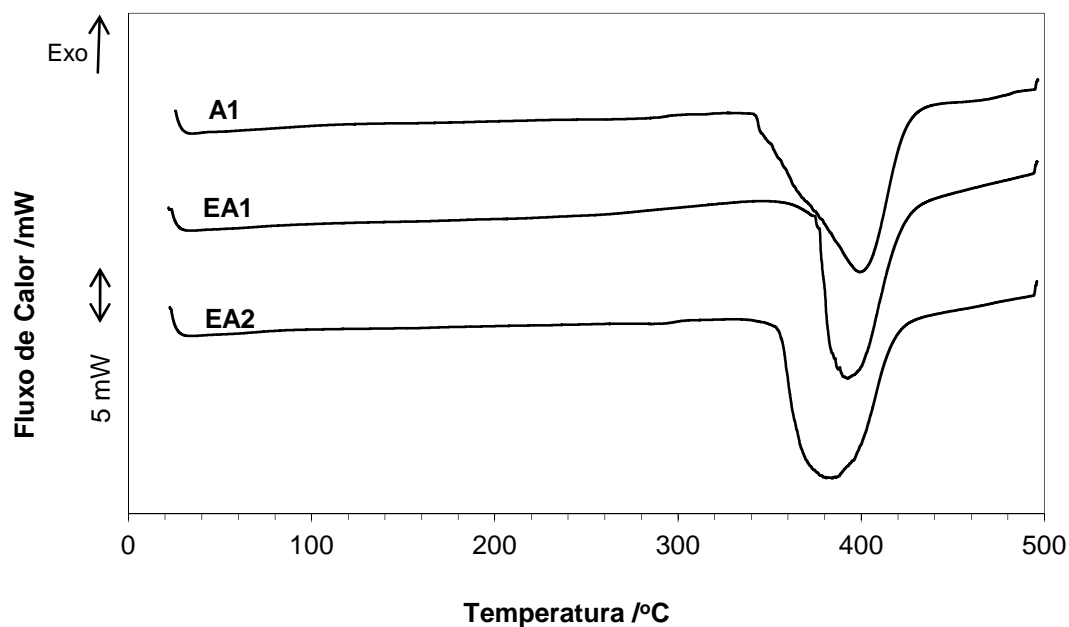
#### *Degradação Térmica*

As Figura 4. 1 e Figura 4. 2 apresentam os termogramas de DSC obtidos para as resinas estudadas. Para as resinas vinílicas (Figura 4. 1), um pico principal endotérmico de degradação está centrado a cerca de 315 °C. É interessante notar que um pico secundário é visível para VV1 a 240 °C, mas não para VV2, apesar de esta última apresentar um pico largo que pode ser uma combinação dos dois picos de degradação individuais. VV1 e VV2 são copolímeros de acetato de vinilo e éster de vinilo dos monómeros de ácido versático, enquanto V1 é um homopolímero de acetato de vinilo. O pico principal, comum a todas as resinas, estará associado à decomposição térmica da fração de acetato de vinilo, enquanto que em VV1 e em VV2 o pico secundário ou o alargamento do pico principal, respetivamente, serão devidos à presença do outro monómero.

Por outro lado, as resinas acrílicas e copolímeros de estireno-acrílico apresentam picos de degradação térmica na gama dos 380-400 °C, o que indica uma maior estabilidade térmica que o conjunto anterior (Figura 4. 2).



**Figura 4. 1** – Termogramas de DSC para as resinas V1, VV1 and VV2.



**Figura 4. 2** – Termogramas de DSC para as resinas A1, EA1 e EA2.

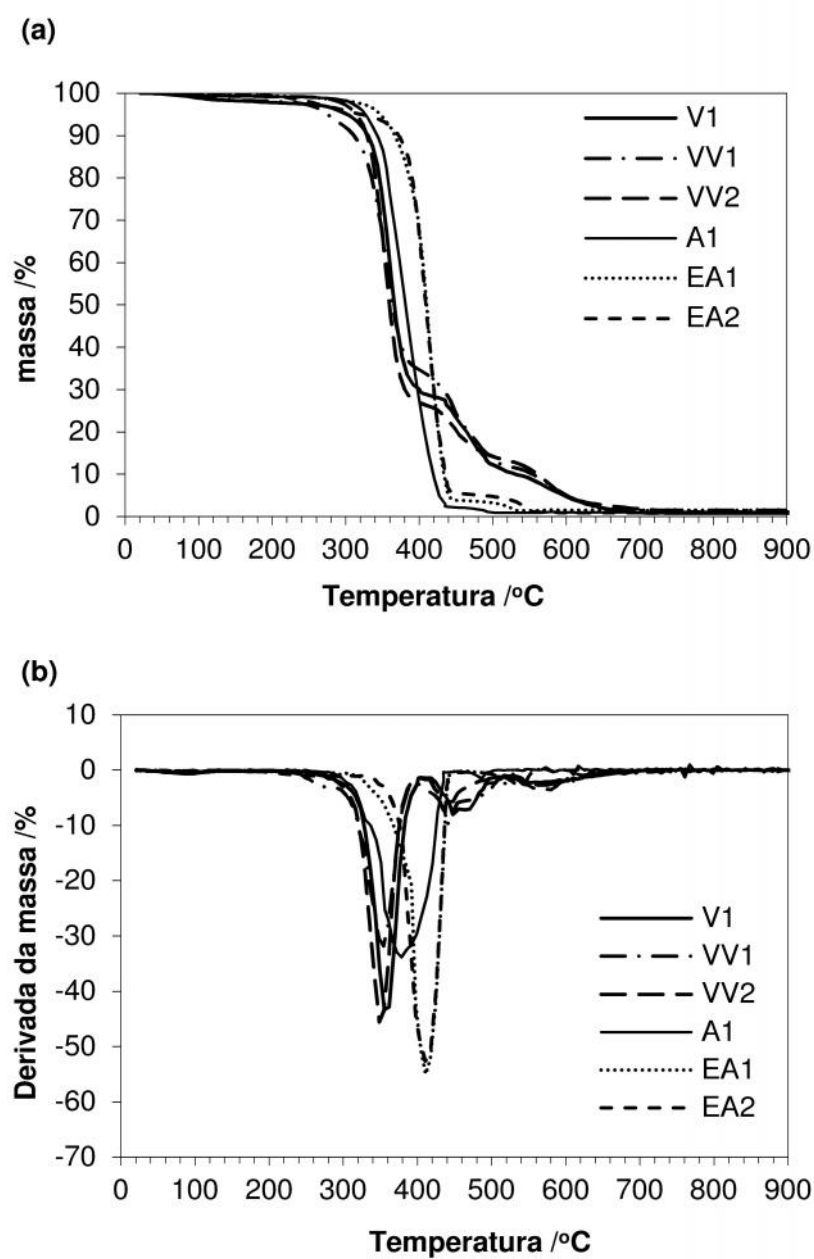
A análise termogravimétrica, mostrada na Figura 4. 3, confirma a diferença de estabilidade térmica observada por DSC para os dois grupos de resinas. As resinas vinílicas apresentam uma

maior etapa de degradação na gama de 280 a 400 °C. De acordo com as observações anteriores de DSC, a degradação começa a uma temperatura mais baixa para VV1, cerca de 240 °C, do que para V1 e VV2. Uma segunda fase de perda de massa, menos intensa, é visível para todas as resinas vinílicas entre 420 e 500 °C e uma terceira entre 520 e 600 °C. Isto está em concordância com o trabalho de Rimez e colaboradores sobre a degradação térmica do poli(acetato de vinilo) [9]. Duas etapas principais de degradação foram identificadas por estes autores, que se correlacionam bem com as duas primeiras etapas de perda de massa acima mencionadas. O primeiro pico, o mais intenso, ocorreu entre 300 e 400 °C, e mostrou consistir num processo de deacetilação (“chain stripping”), combinado com reações de cisão da parte terminal da cadeia polimérica. O produto formado foi identificado como sendo um polieno (material insaturado estável). Entre 400 e 500 °C, foi observado um segundo pico de degradação, consistindo na cisão da cadeia de polieno.

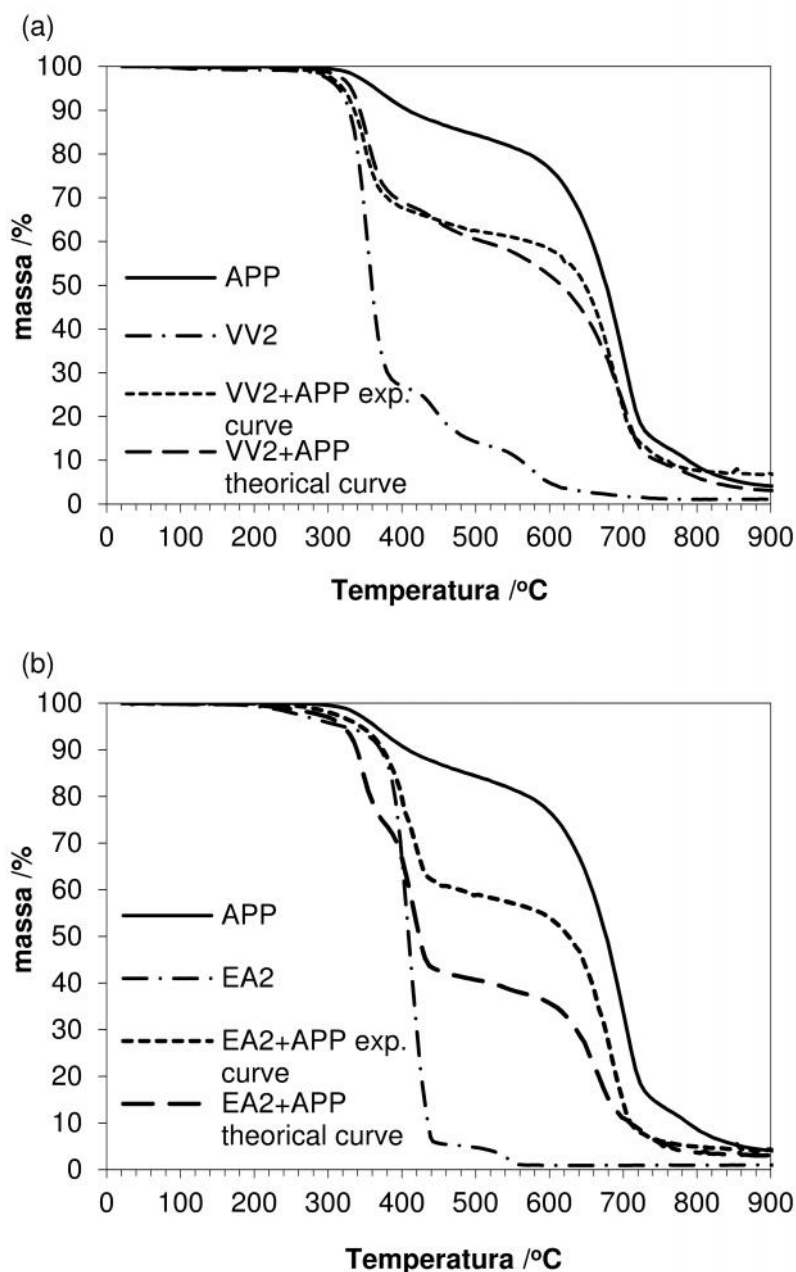
As resinas estireno-acrílicas, EA1 e EA2, também apresentadas na Figura 4. 3, mostram um pico principal de perda de massa entre 340 e 450 °C. A resina acrílica A1 também se decompõe num pico principal, a uma temperatura intermédia entre o pico das resinas vinílicas e o das resinas estireno-acrílicas. As resinas acrílicas e estireno-acrílicas são conhecidas por se decomporem diretamente em monómeros voláteis por mecanismos de cisão da cadeia [10], em vez de um processo em duas etapas como no caso dos polímeros vinílicos.

O ligante da tinta poderá contribuir para o material carbonizado, se através da interação com o APP formar um produto estável [5, 11]. Isto foi investigado por termogravimetria para as misturas de APP com as resinas, na mesma proporção utilizada nas formulações das tintas. A Figura 4. 4 mostra resultados representativos obtidos para VV2 e EA2. No primeiro caso (Figura 4. 4 a), a curva de perda de massa da mistura é muito próxima do resultado teórico (soma ponderada das curvas individuais de decomposição para resina e APP). O produto de decomposição de resina (um polieno, como anteriormente discutido) é relativamente estável e a interação com o APP só parece retardar a decomposição final (patamar ligeiramente mais estável entre 500 e 600 °C). Resultados semelhantes foram obtidos com as resinas VV1, V1 e A1. Por outro lado, para as resinas estireno-acrílicas (Figura 4. 4 b), a curva experimental encontra-se significativamente acima da curva teórica no intervalo 400 -700 °C.

Este efeito sinérgico entre os copolímeros estireno-acrílicos e o APP foi anteriormente descrito por Duquesne e colaboradores [5], sendo interpretado em termos de reações entre estireno substituído e produtos da degradação do APP, conduzindo ao aprisionamento de monómeros de estireno no interior da estrutura fosfo-carbonosa resultante.



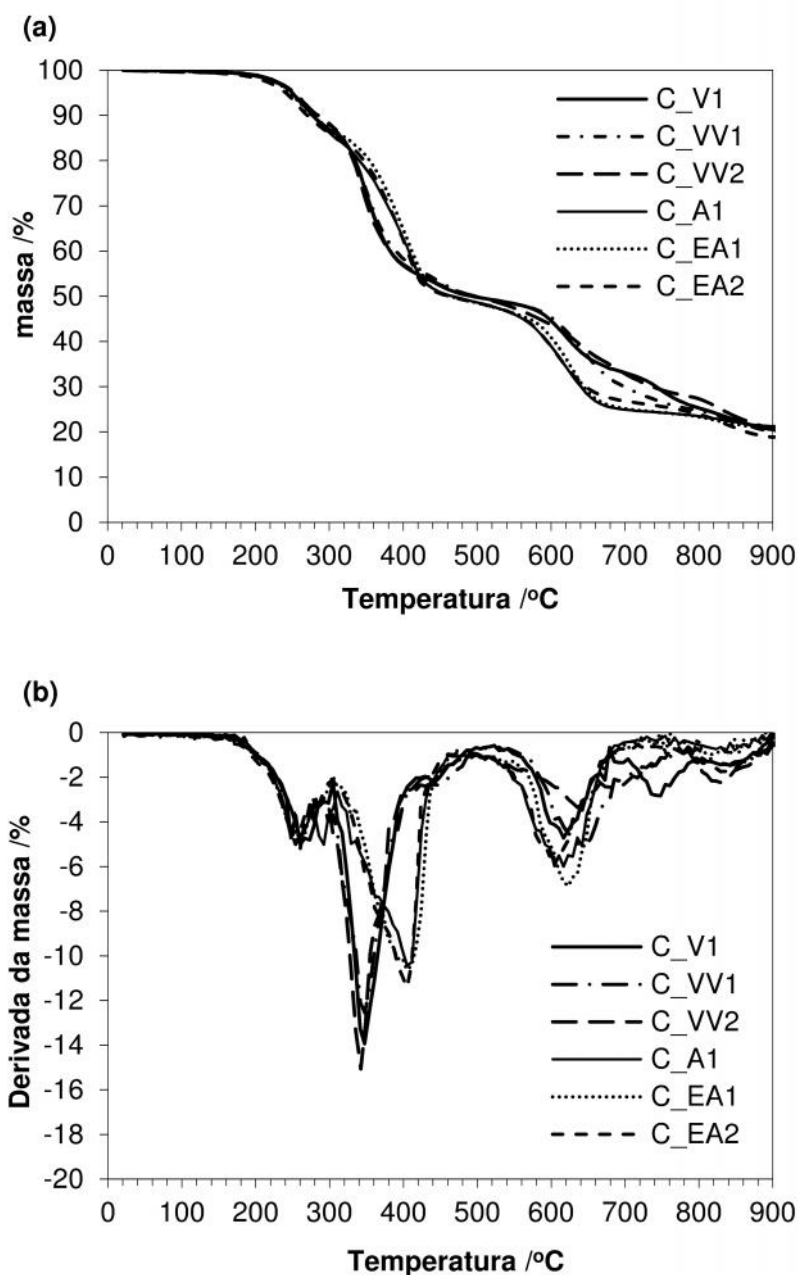
**Figura 4. 3** – (a) Curvas de TG para todas as resinas estudadas. (b) Primeiras derivadas das curvas de TG.



**Figura 4. 4** – (a) Curvas de TG para a mistura VV2+APP e componentes individuais. A curva “teórica” corresponde à combinação das curvas de VV2 e APP. (b) Como a anterior, para a mistura EA2+APP.

A Figura 4. 5 mostra os resultados obtidos por termogravimetria das tintas formuladas. As etapas de perda de massa podem ser relacionadas com as reações conhecidas por desempenhar um papel neste tipo de sistemas intumescentes [12-14] e são genericamente equivalentes para todas as composições de tintas testadas. Um patamar inicial de perda de massa é visível para todas as tintas entre 200 e 300 °C, sendo associado ao início da degradação do ligante e à decomposição do APP em ácido fosfórico, libertando amoníaco gasoso. Na etapa seguinte, o

ácido fosfórico reage com a PER entre 280 e 350 °C para formar fosfatos de poliol, que depois se decompõem para formar material carbonoso, libertando ácido fosfórico, água e amoníaco. Aproximadamente no mesmo intervalo de temperatura (280 a 380 °C) a MEL decompõe-se, produzindo dióxido de carbono e amónia. Este conjunto de reações é responsável pelo segundo patamar de perda de massa e representa a maior parte da produção de gás que origina a expansão da intumescência. A decomposição final da espuma carbonosa e dos resíduos orgânicos ocorre acima dos 600 °C, mantendo-se no final apenas o material cerâmico.



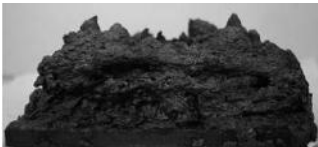


**Figura 4. 5** – (a) Curvas de TGA para as tintas intumescentes estudadas. (b) Primeiras derivadas das curvas de TGA.

No entanto, algumas diferenças relevantes podem ser encontradas entre as curvas de termogravimetria correspondentes aos dois grupos principais de resinas em estudo, vinílico e acrílico / estireno-acrílico. Para este último, a segunda etapa de perda de massa é visivelmente deslocada para a direita. A taxa máxima de perda de massa ocorre a 410 °C em vez de 340 °C (Figura 4. 5), de acordo com a mudança de estabilidade térmica observada para as resinas puras (Figura 4. 3). Há também uma diferença na fase de decomposição final (a terceira), na qual os revestimentos vinílicos começam a perder massa a temperaturas mais elevadas e a taxas mais lentas. Isto acontece, possivelmente, devido ao efeito de isolamento térmico da intumescência mais expandida (discutido abaixo) retardar a decomposição do material nas porções internas da espuma.




#### ***Morfologia da intumescência e isolamento térmico***

Os resultados dos testes de espessura de intumescência realizadas a todas as tintas são apresentados nas Tabela 4. 2 e Tabela 4. 3. Os revestimentos formulados com as resinas vinílicas produziram espessuras mais elevadas (Tabela 4. 2). Os revestimentos C\_VV1 e C\_VV2 apresentaram as espumas com maiores expansões e uniformemente desenvolvidas. Os revestimentos à base de resinas acrílicas e estireno acrílicas deram origem a intumescências pouco desenvolvidas e compactas, tendo a melhor sido obtida com a resina A1.

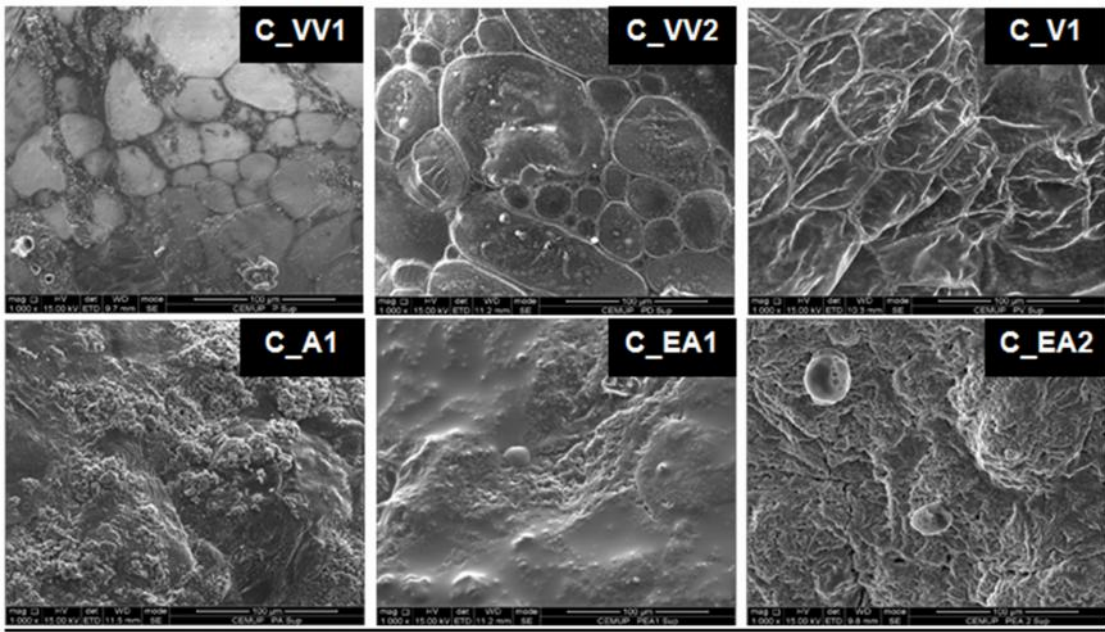
**Tabela 4. 2** – Resultados do teste de espessura de intumescência para as tintas intumescentes obtidas com as resinas V1, VV1 e VV2.

tinta	C_V1	C_VV1	C_VV2
<b>Espessura da “char” (cm)</b>	2,4	4,2	5,2
<b>Vista Lateral</b>			

**Tabela 4. 3** – Resultados do teste de espessura de intumescência para as tintas intumescentes obtidas com as resinas A1, EA1 and EA2.

tinta	C_A1	C_EA1	C_EA2
Espessura da “char” (cm)	1.0	0.6	0.7
Vista Lateral			

A Figura 4. 6 apresenta as imagens de microscopia eletrônica da superfície de todos os revestimentos após aquecimento a 500 °C. De acordo com os resultados de espessura de intumescência, as tintas formuladas com as resinas vinílicas apresentam uma estrutura semelhante para a espuma, com grandes células uniformemente distribuídas por todo o material. Por outro lado, C\_A1, C\_EA1 e C\_EA2 formaram um material compacto, sem células visíveis.

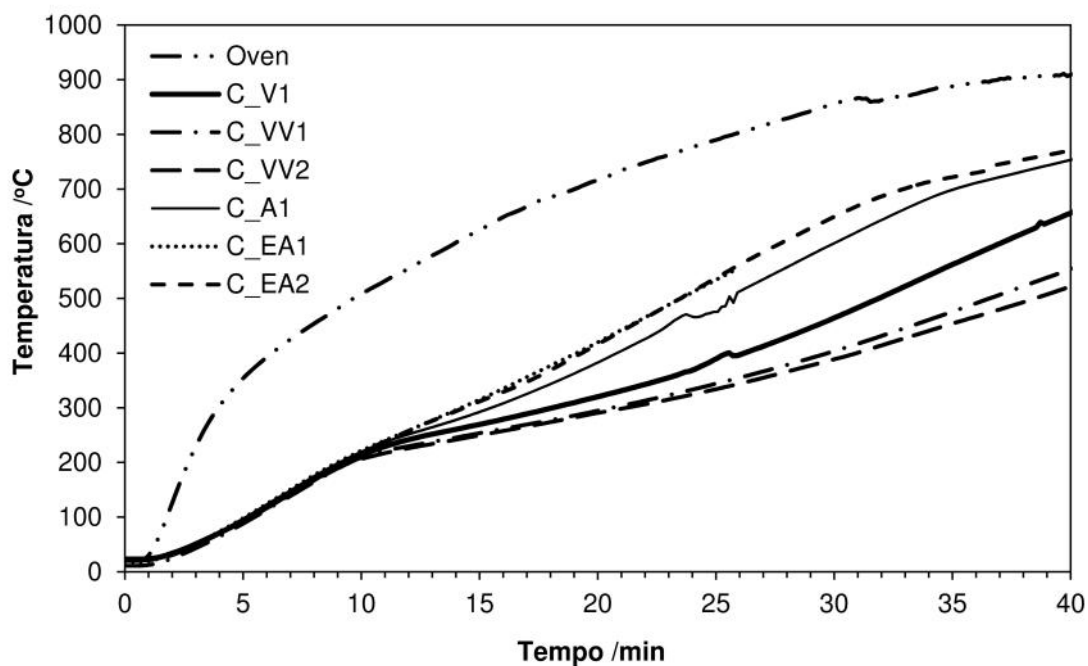


**Figura 4. 6** – Imagens SEM das superfícies das espumas intumescentes para as tintas em estudo (Ampliação 1000 x).

Os resultados dos testes de isolamento térmico realizados com todos os revestimentos são mostrados na Figura 4. 7. Todos apresentam um desempenho semelhante até à gama de temperaturas entre 200 e 250 °C, medido no interior das estruturas de aço. Neste ponto, a intumescência começa a desenvolver-se e a temperatura aumenta mais lentamente. As tintas



C\_VV1 e C\_VV2 produziram os melhores resultados, com os tempos mais longos para atingir a temperatura crítica de 500 °C (temperatura de referência para a perda de capacidade estrutural do aço). Os tempos de desempenho das tintas diminuem na mesma ordem que a diminuição das espessuras das espumas intumescentes (Tabela 4. 2). Como esperado, o volume de intumescência formada é o fator determinante para o isolamento térmico.



**Figura 4. 7** – Histórico de curvas de temperatura obtidas nos testes de isolamento térmico.

### **Microscopia térmica**

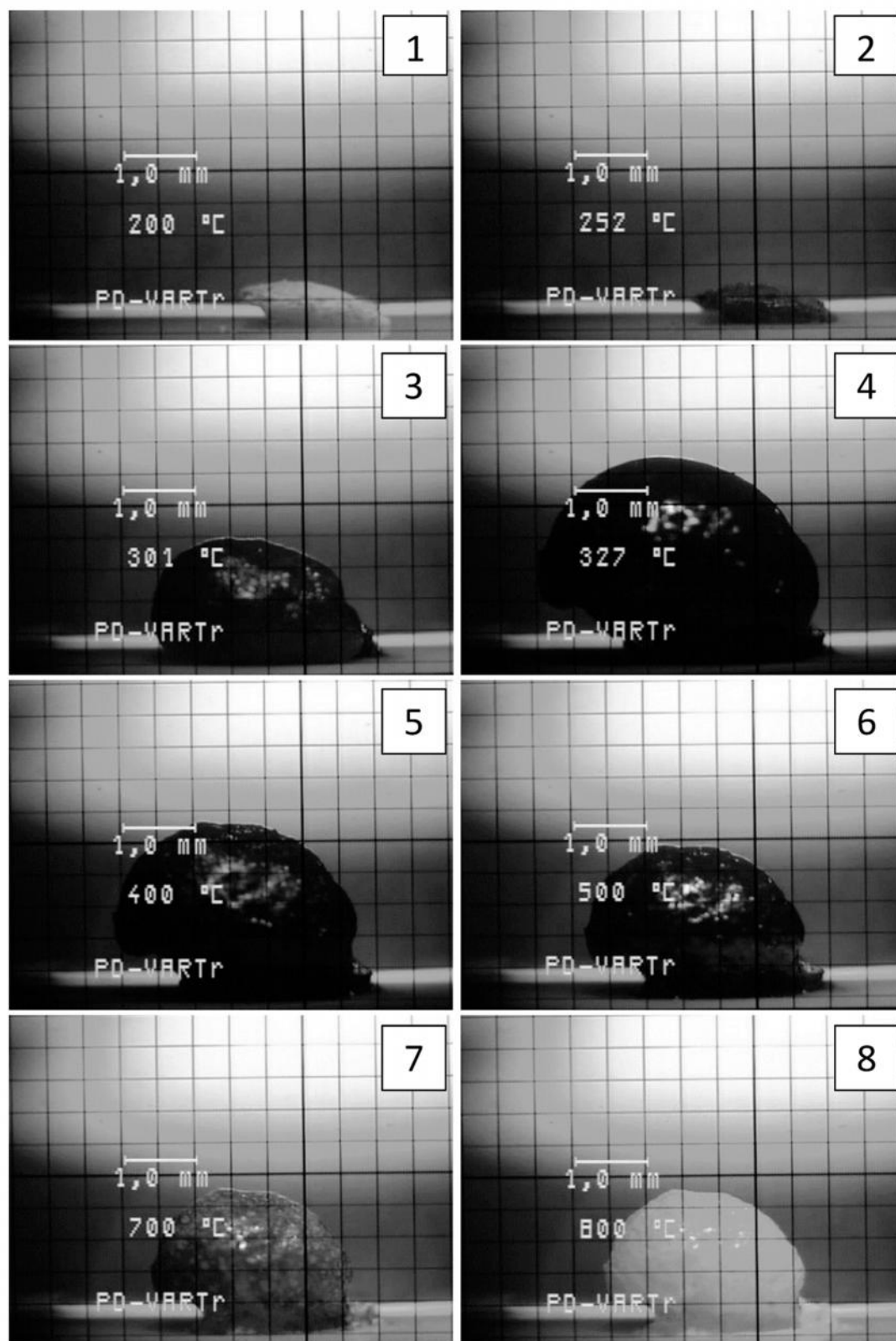
Não se encontrou referências na literatura à utilização da microscopia térmica no estudo de tintas intumescentes. No entanto, esta técnica pode fornecer informação visual direta sobre o processo de desenvolvimento da espuma. A Figura 4. 8 apresenta imagens selecionadas a partir da análise feita sobre a tinta C\_VV2 (tinta base vinílica). Alguma dilatação é visível a 200 °C (imagem 1), mas o material é ainda branco. Acima dos 210 °C, aproximadamente, o filme de tinta começa a escurecer um pouco, mas nenhuma libertação de gás é ainda evidente (imagem 2). A decomposição do APP é a reação mais relevante que ocorre até este ponto. A cerca de 260 °C ocorre alguma expansão, mas o crescimento rápido da espuma só começa por volta dos 280

°C, aquando da decomposição da MEL em produtos gasosos. A formação de pequenas bolhas torna-se visível na superfície. A 300 °C a espuma expande de forma uniforme e rápida (imagem 3). O máximo de expansão é alcançado aos 327 °C e a amostra é homogeneamente escura, sendo maioritariamente constituída por material carbonizado (imagem 4). De seguida, a espuma mantém a sua forma mas contrai lentamente até cerca de 600 °C (imagens 5 e 6), devido à desaceleração gradual da produção de gás até ao seu término aproximadamente aos 380 °C e progressiva decomposição do material orgânico.

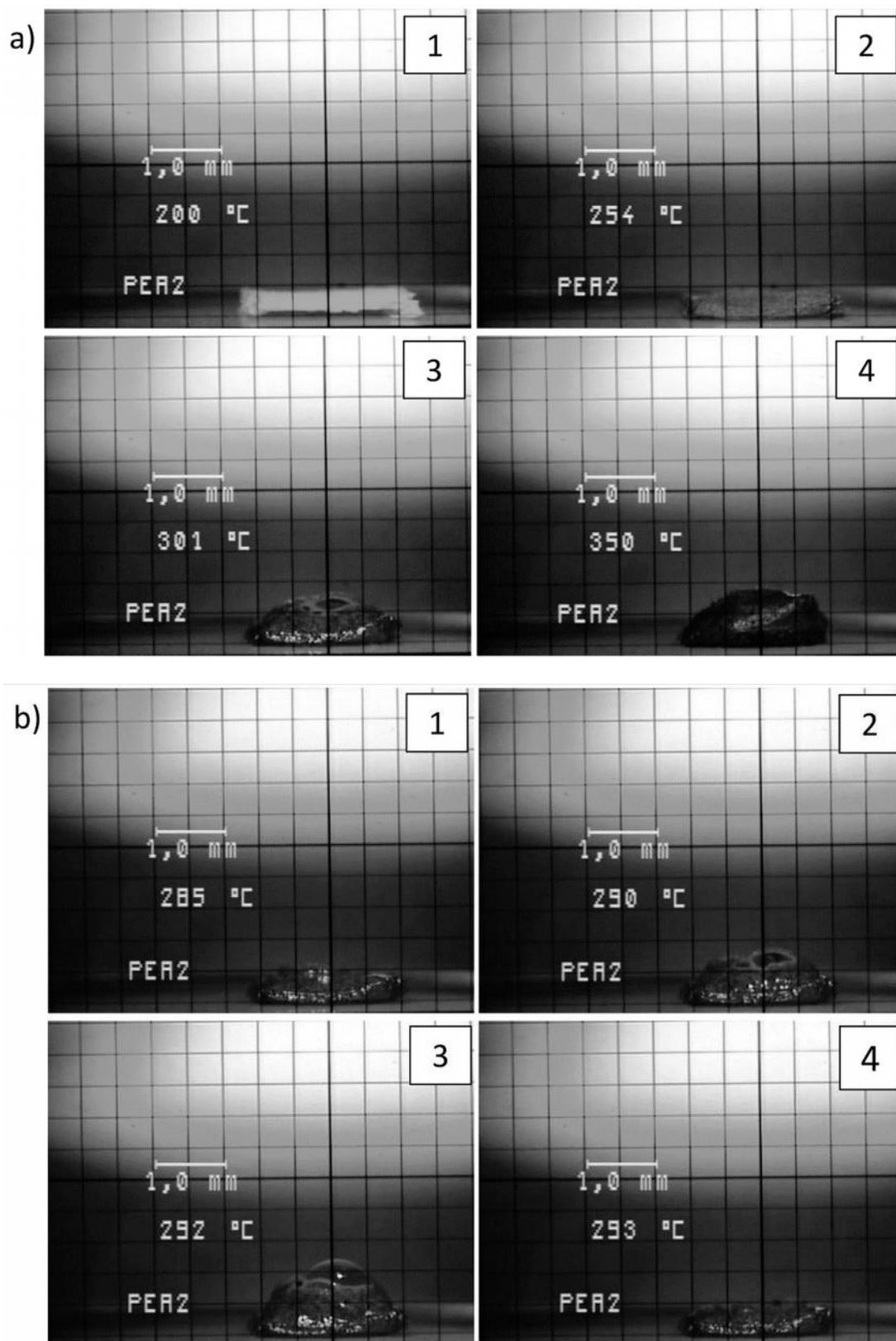
Finalmente, a espuma começa a clarear (imagem 7) até ficar completamente branca por volta dos 780 °C (imagem 8), temperatura em que resta apenas material inorgânico. É interessante notar que a expansão máxima foi alcançada a 327 °C (Figura 4. 8), o que corresponde aproximadamente à temperatura da taxa máxima de perda de massa das tintas vinílicas (Figura 4. 5) e das resinas vinílicas (Figura 4. 3).

O revestimento C\_EA2 apresenta um comportamento semelhante nas etapas iniciais (imagens 1 e 2 na Figura 4. 9a), mas depois dos 280 °C observa-se um fenómeno. É visível a formação substancial de gás, mas não ocorre expansão uniforme da espuma. O gás acumula-se no interior do filme e surge à superfície na forma de bolhas muito grandes que crescem até rebentar, como é ilustrado na sequência de imagens da Figura 4. 9b (imagens 1-4). Este processo (crescimento de grandes bolhas seguido de rutura) ocorre até aproximadamente aos 340 °C. Depois a espuma estabiliza (imagem 4 na Figura 4. 9 a), assumindo uma expansão muito pequena relativamente às dimensões originais. A evolução até 800 °C (não apresentada aqui) é similar à observada na Figura 4. 8: ligeira contração seguida por clareamento.

Estes resultados são consistentes com as espessuras de material carbonizado observadas para ambos os grupos de ligantes (Tabela 4. 2 e Tabela 4. 3). Os comportamentos particulares observados para cada tipo de revestimento serão discutidos em conjunto com os resultados de reologia descritos abaixo, de forma a interpretar os processos de expansão das diferentes espumas.



**Figura 4. 8** – Imagens representativas de microscopia térmica para a tinta C\_VV2 a diferentes temperaturas (1: 200 °C, 2: 252 °C, 3: 301 °C, 4: 327 °C, 5: 400 °C, 6: 500 °C, 7: 700 °C, 8: 800 °C).



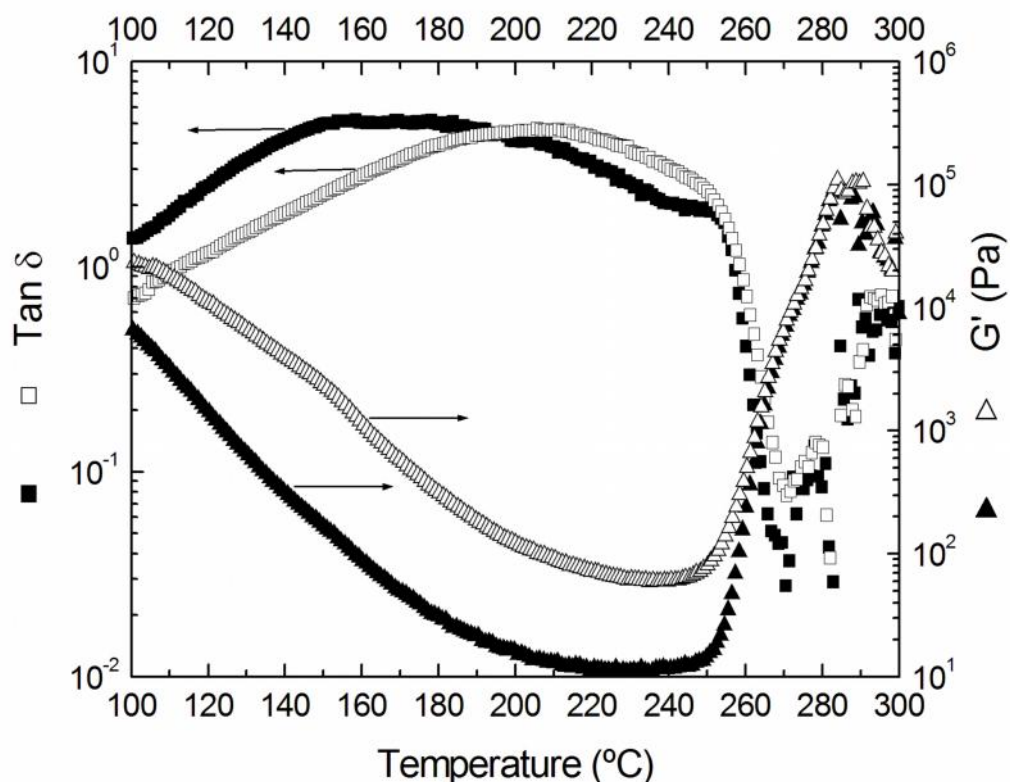
**Figura 4. 9** – (a) Imagens representativas de microscopia térmica para a tinta C\_EA2 a diferentes temperaturas (1: 200 °C, 2: 254 °C, 3: 301 °C, 4: 350 °C). (b) Sequência de imagens exemplificando a formação de largas bolhas e colapso (1: 285 °C, 2: 290 °C, 3 e 4: 293 °C).

**Reologia**

As diferentes formas de desenvolvimento da intumescência observadas para os dois grupos de revestimentos não podem ser atribuídas claramente às propriedades dos ligantes descritas até ao momento. O início da degradação térmica para as resinas vinílicas ocorreu próximo da temperatura de decomposição da melamina (280 °C); por outro lado, a temperatura de degradação foi significativamente mais elevada para as resinas acrílicas e copolímeros estireno-acrílicos. Isto pode, a priori, indicar que a concordância entre as temperaturas de decomposição da resina e do agente expensor é de certa forma benéfica para o desenvolvimento de espuma. Porém quaisquer outras conclusões são prematuras porque a eficiência do processo de expansão da espuma depende diretamente da natureza viscoelástica do meio fundido no início da decomposição de melamina. Uma vez que este processo é fortemente influenciado pelo comportamento reológico dos ligantes [5, 15], as duas resinas previamente selecionadas para a análise de microscopia térmica, VV2 e EA2, também foram utilizadas para a caracterização reológica.

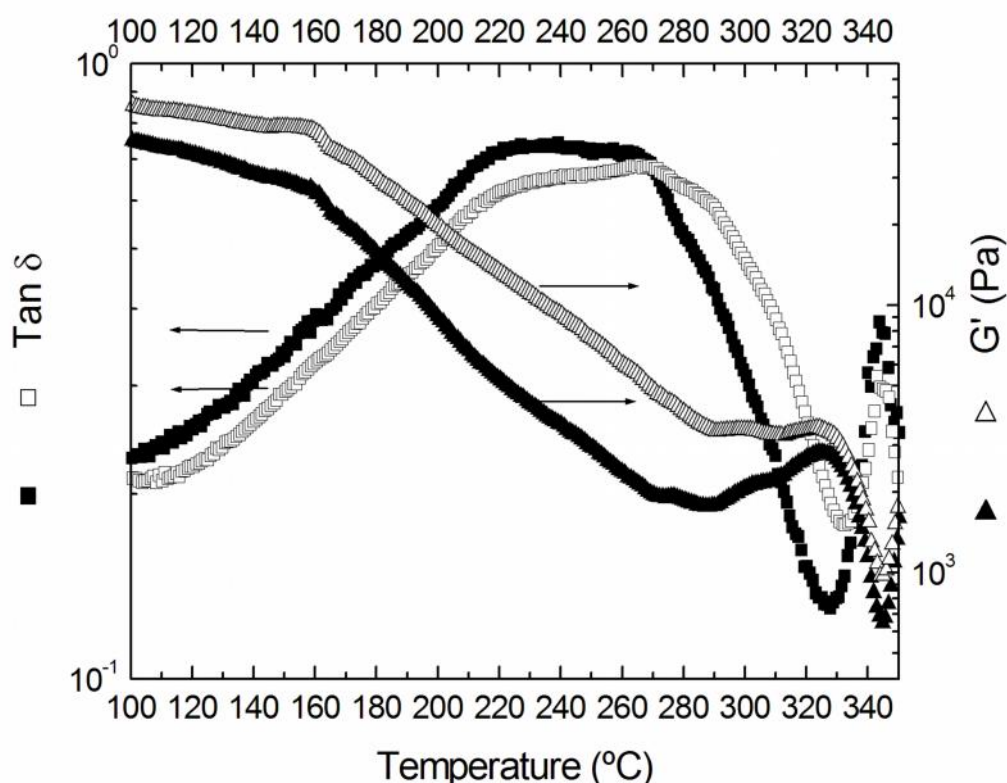
Como se pode observar na Figura 4. 10, o ligante VV2 amolece inicialmente com o aumento da temperatura: o módulo de armazenamento diminui continuamente até cerca de 250 °C. Acima desta temperatura, que é próxima do início previamente identificado da degradação térmica,  $G'$  aumenta significativamente, cerca de três ordens de magnitude, até cerca de 280 °C. O ruído experimental torna-se evidente quando nos aproximamos dos 300 °C, causado pela dificuldade em manter constante a tensão devido à elevada elasticidade da amostra. O fator de dissipação,  $\tan(\delta)$ , é superior a 1 abaixo de 250 °C, indicando que o material se comporta como um líquido viscoelástico na gama de frequências de medição. No entanto, de seguida cai significativamente, exibindo um mínimo a 270 °C, o que sugere uma transição líquido-sólido. O aumento de  $G'$  e a depressão de  $\tan(\delta)$  a partir de uma certa temperatura são um pouco inesperados num sistema supostamente não reativo na gama de temperaturas considerada. No entanto, o comportamento reológico exibido na Figura 4. 10 pode ser explicado considerando a discussão anterior sobre a formação de um polieno rígido, resultante da degradação térmica do polímero de vinílico, o qual pode sofrer reações de reticulação. Isso resulta num aumento de rigidez induzido pelo aumento de temperatura, intensificando o comportamento elastomérico e conduzindo a uma diminuição do fator de dissipação. O facto de que a temperatura à qual o material começa a endurecer é próxima da temperatura de início da degradação térmica, identificada anteriormente para a VV2 por análise termogravimétrica (260 °C), reforça esta hipótese. Embora os dois tipos de medições tenham sido realizados a taxas de aquecimento

diferentes, limitando a comparação direta pois estão envolvidos processos cinéticos, esta concordância não deve ser considerada apenas como uma coincidência.



**Figura 4. 10** – Dependência com a temperatura do ângulo de desfasamento  $\delta$  e do módulo elástico de cisalhamento  $G'$  para o ligante VV2, medidos a 1 Hz (símbolos de sólidos) e 10 Hz (símbolos vazios).

Por outro lado, os dados reológicos obtidos para o ligante EA2 mostram algumas características distintas (Figura 4. 11). Mesmo que haja também um amolecimento inicial com a temperatura, até 280 °C, segue-se um patamar em  $G'$ , não sendo observado nenhum aumento significativo. O fator de dissipação aumenta inicialmente, em simultâneo com a diminuição de  $G'$ , e em seguida apresenta uma grande depressão que começa aos 280 °C. A decomposição ocorre a partir dos 330 °C, originando uma diminuição acentuada em  $G'$ .



**Figura 4. 11** – Dependência com a temperatura do ângulo de desfasamento  $\delta$  e do módulo elástico de cisalhamento  $G'$  para o ligante EA2, medidos a 1 Hz (símbolos de sólidos) e 10 Hz (símbolos vazios).

Em resumo, os dois ligantes mostram características reológicas bastante distintas. O primeiro, VV2, comporta-se como um líquido viscoelástico até ao início da degradação a 250 °C e de seguida desenvolve um carácter elastomérico, endurecendo de forma significativa devido à reticulação dos produtos de degradação. Por outro lado, o ligante EA2 é um sólido viscoelástico (uma vez que o fator de dissipação permanece abaixo de 1 para toda a gama de temperaturas), com maior rigidez do que o VV2 na gama mais baixa a temperatura, mas em seguida amolece progressivamente até à degradação. Na proximidade de 280 °C, quando a decomposição da melamina se inicia, o valor de  $G'$  para EA2 é cerca de duas ordens de grandeza menor do que para VV2 ( $2 \times 10^3$  vs  $3 \times 10^4$  Pa). A  $\tan(\delta)$ , por outro lado, é aproximadamente uma ordem de magnitude mais elevada (0,7 para 0,01). A menor rigidez do EA2 a esta temperatura pode ser o fator chave para a ineficiente expansão da espuma. A sucessiva rutura e coalescência das bolhas de gás dentro do meio fundido, formando grandes bolsas de gás que acabam por emergir e rebentar, como observado nas imagens de microscopia térmica. Por outro lado, em VV2 a expansão das bolhas é controlada por uma matriz elástica mais rígida. O gás formado é maioritariamente retido numa estrutura de células uniformemente distribuídas, permitindo a

expansão de uma espuma homogênea assim que se inicia a libertação de gás da decomposição da melamina.

#### 4.4. Conclusões

O efeito do ligante polimérico nas propriedades e desempenho das formulações das tintas intumescentes foi avaliado. Um conjunto de resinas vinílicas, acrílicas e estireno-acrílicas de base de aquosa foram testados na mesma formulação de tinta. Os ligantes e as tintas produzidas foram extensivamente caracterizados.

Os ligantes vinílicos apresentaram menores temperaturas de decomposição térmica do que o acrílico e os estireno-acrílicos. Isto foi verificado tanto por DSC como por TGA. As etapas de decomposição detetadas estão em concordância com a literatura existente para cada tipo de polímeros. As resinas acrílicas e estireno-acrílicas contribuem para a formação do material carbonizado devido à interação dos produtos de decomposição com o polifosfato de amónio presente na formulação de tintas. As formulações de tintas com ligantes vinílicos deram origem ao desenvolvimento de uma boa intumescência, ao contrário das tintas com a resina acrílica e as estireno-acrílicas. Como consequência, nos testes de isolamento térmico realizados com estruturas de aço, o primeiro grupo teve um melhor desempenho de proteção ao calor. Foram realizadas análises reológicas a dois ligantes representativos de cada grupo, a fim de relacionar o desenvolvimento observado das espumas carbonizadas com as características reológicas das resinas poliméricas.

O ligante vinílico comportou-se como um líquido viscoelástico entre 100 °C e o início da degradação, a 250 °C. Contrariamente ao esperado, a temperaturas mais elevadas o material endurece significativamente, provavelmente devido à formação de espécies poliméricas insaturadas resultantes da degradação térmica capazes de sofrer reticulação, conforme relatado na literatura.

Por outro lado, a resina estireno-acrílica comportou-se inicialmente como um sólido viscoelástico, mas depois amoleceu progressivamente até à degradação, acima de 320 °C. A 280 °C, quando a decomposição da melamina se inicia, o ligante estireno-acrílico apresentou rigidez elástica significativamente menor do que o polímero vinílico. Isso pode ter prejudicado a expansão uniforme da espuma para a tinta formulada com o primeiro ligante, devido à rutura das células da espuma em crescimento e consequente acumulação de gás em grandes bolsas



dentro do filme de tinta. As imagens de microscopia térmica adquiridas entre 280 e 300 °C para tintas formuladas com os dois ligantes mostraram comportamentos de desenvolvimento das espumas consistentes com essa hipótese.

## Referências

- [1] K.P. Nørgaard, K. Dam-johansen, Intumescent coatings under fast heating Testing under special conditions which may arise during fire, *European Coatings Journal*, (2012) 34-39.
- [2] G. Wang, J. Yang, Thermal degradation study of fire resistive coating containing melamine polyphosphate and dipentaerythritol, *Progress in Organic Coatings*, 72 (2011) 605-611.
- [3] G. Canosa, P.V. Alfieri, C.a. Giudice, Hybrid Intumescent Coatings for Wood Protection against Fire Action, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 11897-11905.
- [4] G. Wang, J. Yang, Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure, *Surface & Coatings Technology*, 204 (2010) 1186-1192.
- [5] S. Duquesne, S. Magnet, C. Jama, R. Delobel, Thermoplastic resins for thin film intumescent coatings: towards a better understanding of their effect on intumescence efficiency, *Polymer Degradation and Stability*, 88 (2005) 63-69.
- [6] C.D. Blasi, C. Branca, I. Chimica, F. li, Mathematical Model for the Nonsteady Decomposition of Intumescent Coatings, *AIChE Journal*, 47 (2001) 2359-2370.
- [7] C.-S. Chuang, K.-C. Tsai, M.-K. Wang, C.-H. Ko, S. Ing-Luen, Impact of the intumescent formulation of styrene acrylic-based coatings on the fire performance of thin painted red lauan (*Parashorea spp.*) plywood, *European Journal of Wood and Wood Products*, 67 (2009) 407-415.
- [8] C. Drevelle, S. Duquesne, M. Le Bras, J.r.m. Lefebvre, R. Delobel, A. Castrovinci, C. Magniez, M.s. Vouters, Influence of ammonium polyphosphate on the mechanism of thermal degradation of an acrylic binder resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2004) 717-729.

- [9] B. Rimez, H. Rahier, G. Van Assche, T. Artoos, M. Biesemans, B. Van Mele, The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 800-810.
- [10] C. Beyler, M. Hirschler, Chapter 7: Thermal Decomposition of Polymers in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 3rd ed., 2002.
- [11] S. Duquesne, Intumescent paints: fire protective coatings for metallic substrates, *Surface and Coatings Technology*, 180-181 (2004) 302-307.
- [12] A.R. Horrocks, Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles—the role of char formation and intumescence, *Polymer Degradation and Stability*, 54 (1996) 143-154.
- [13] Z. Wang, E. Han, W. Ke, Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating, *Progress in Organic Coatings*, 53 (2005) 29-37.
- [14] Z. Wang, E. Han, W. Ke, An investigation into fire protection and water resistance of intumescent nano-coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 1528-1535.
- [15] P. Anna, G. Marosi, I. Csontos, S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Delobel, Influence of modified rheology on the efficiency of intumescent flame retardant systems, *Polymer Degradation and Stability*, 74 (2001) 423-426.





## **CAPÍTULO 5.**

---



## 5 Incorporação da nano-sílica em tintas intumescentes

### 5.1. Introdução

As tintas intumescentes já provaram ser um sistema eficiente de proteção contra o fogo. A espuma de baixa condutividade térmica que se forma devido às reações entre o polifosfato de amônia, o pentaeritritol e a melamina retarda o aquecimento do substrato em que está aplicada. No caso de o substrato ser aço, como já foi referido anteriormente, esta barreira térmica pode atrasar ou até mesmo evitar que um edifício desmorone, pois aumenta o tempo que o aço demora a atingir a temperatura de colapso (próxima dos 500 °C), dando mais tempo aos bombeiros para evitar uma catástrofe (Figura 5. 1).

O principal problema da espuma intumescente formada é a sua fragilidade, pois caso ela seja destruída parcialmente devido a impactos ou a correntes de convecção originadas pelo fogo, o aço fica rapidamente exposto ao calor. Outro problema é a ocorrência de fissuração durante a expansão da espuma, que conduz também a uma proteção ineficaz.



**Figura 5. 1** – Imagem de edifícios em fase de colapso provocado pelo fogo (esquerda) e de estruturas metálicas protegidas por uma pintura intumescente durante um incêndio (direita) (adaptado de [1-3]).

Neste capítulo é abordado o reforço da integridade física da espuma intumescente por incorporação de uma carga de sílica nanoparticulada. Não existem muitos estudos de incorporação de nano-sílica em tintas intumescentes. O grupo de Wang et al. investigou o papel da sílica coloidal na performance de proteção ao fogo de revestimentos intumescentes, combinando um ligante de silicato de sódio e uma resina acrílica [4-6]. No entanto, apenas o

desempenho térmico foi caracterizado. Foi sugerido que a sílica coloidal presente formaria uma camada inorgânica na superfície da espuma carbonosa que poderia contribuir para a proteção térmica do substrato.

Outros estudos demonstraram a melhoria das propriedades físicas [7-9] e da estabilidade térmica [10] devido à adição de nano-sílica em polímeros. Kashiwagi et al. [11] estudaram a aplicabilidade da nano-sílica particulada e em gel em poli(metilmetacrilato), PMMA, como aditivo retardante de chama para melhorar simultaneamente as propriedades de inflamabilidade e as propriedades deste polímero. Concluíram que a eficácia da adição das partículas de nano-sílica em PMMA não é tão boa como a adição de sílica-gel em PMMA, formando uma rede de sílica in situ para cobrir toda a superfície da amostra.

Poucos trabalhos publicados se debruçam sobre a estabilidade física da espuma carbonosa. Otáhal et al. estudaram recentemente o efeito da adição de fibras minerais na formulação de tintas intumescentes com um ligante híbrido de resina epóxi e silicone, tendo observado um efeito de reforço estrutural da espuma intumescente [12].

Neste capítulo é estudado o efeito da incorporação de nano-sílica na formulação de uma tinta intumescente baseada num polímero de acetato de vinilo/veova, já estudado nos capítulos 3 e 4, tendo apresentado o melhor comportamento. São investigadas a degradação térmica do revestimento intumescente, a influência da nano-sílica na fragilidade estrutural da espuma e o desempenho do revestimento a elevadas temperaturas utilizando análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varrimento (DSC), performance de isolamento térmico e microscopia eletrónica de varrimento (SEM). É comparado o desempenho a elevadas temperaturas de tintas intumescentes sem nano-sílica e com diferentes percentagens desta matéria inorgânica. É ainda avaliada a interação entre o polifosfato de amónia, o pentaeritritol e a nano-sílica utilizando termogravimetria.

## **5.2. Materiais e métodos**

### ***Materiais e preparação da tinta intumescente***

Os materiais utilizados no fabrico das tintas intumescentes de base aquosa foram fornecidos pela CIN S.A. inclusivé a nano-sílica Sil-1. As tintas foram preparadas em laboratório, segundo a formulação descrita na Tabela 3. 1 do capítulo 3, num dispersor com pá tipo *cowles* com velocidade na gama de 850 a 1200 rpm. Os componentes das tintas foram adicionados sequencialmente ao aditivo da sílica, previamente disperso na sonda de ultra-sons de potência



industrial (capítulo 2) durante 2 minutos à potência de 90 % garantindo o máximo de dispersão. A sonda de ultra-sons de elevada potência Hielscher Ultrasound Technology – UIP 1000hd permite a dispersão da nano-sílica de acordo com o estudo efetuado no ponto 2.2.1.3. do capítulo 2. Antes da adição dos constituintes da tinta, o aditivo foi agitado a 1200 rpm durante 15 minutos.

### ***Métodos de caracterização***

Os métodos utilizados na caracterização das tintas foram descritos ao pormenor no capítulo 3. De seguida é feito apenas um pequeno resumo dos testes realizados.

A análise termogravimétrica foi efetuada em ar reconstituído K a uma rampa de temperatura de 20 a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 25 °C por minuto. Note-se que, neste caso, como se tratam de tintas que expandem apenas foram utilizados 5 mg de tinta seca nas medições, para evitar derrame do material dentro do equipamento. A reação entre o APP e a sil-1 também foi estudada através deste método, analisando a mistura directa dos componentes (cerca de 10 mg de amostra).

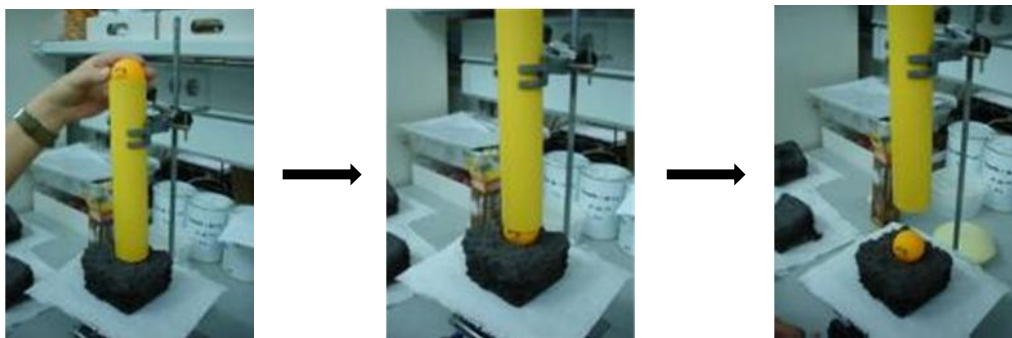
O método de medição da espessura de intumescência consistiu em aplicar tinta em 3 placas que foram colocadas no interior de uma mufla a uma taxa de aquecimento de 50 °C/min durante 15 minutos, seguido de uma isotérmica a 550 °C durante 25 minutos. A espessura da intumescência é medida após arrefecimento.

A resistência ao impacto (RI) é útil para a compreensão do efeito da nano-sílica na estrutura da espuma. Durante um incêndio as espumas carbonosas estão submetidas às correntes convectivas e até a impactos diretos, por isso é muito importante que tenham bastante resistência para assegurarem a proteção do revestimento durante mais tempo.

Neste teste são utilizados os provetes com as espumas em que foram medidas as espessuras de intumescência.

O ensaio consiste em lançar de uma altura de 22,5 cm uma esfera com massa de 20 g sobre as espumas carbonosas, de acordo com o esquema da Figura 5. 2.

No final mede-se a profundidade da cavidade que a esfera provocou na espuma. A intumescência é tanto mais resistente ao impacto quanto menos profunda a cavidade provocada pela queda do corpo.



**Figura 5. 2** - Figura esquemática do ensaio de Resistência ao Impacto.

As imagens de SEM, obtidas no CEMUP, foram efetuadas à superfície da espuma intumescente obtida nos provetes preparados para o teste de medição de espessura.

O teste de resistência térmica pretende simular o que acontece nos incêndios em edifícios com estruturas metálicas. Como já foi referido, o aço é um material incombustível mas sob a acção do calor as suas propriedades mecânicas são alteradas. A superfície de material exposta ao fogo influencia a evolução da temperatura do aço, ou seja, quanto menor a superfície exposta menor a condução de calor através do metal.

O fator massividade influencia diretamente a evolução da temperatura em perfis metálicos (como foi explicado no capítulo 1); quanto maior a massividade mais rápido é o aquecimento.

No âmbito deste projeto, para executar este teste de caracterização foram implementados dois sistemas com dois equipamentos e dois tipos de perfis metálicos.

Em ambos os equipamentos tentou-se reproduzir a curva normalizada ISO 834 (já apresentada no capítulo 3), curva padrão especificada segundo a norma espanhola UNE 23820:1997EX e calculada de acordo com a seguinte equação:

$$T = 345 \times \log(8t + 1) + T_0 \quad (2)$$

Sendo:

T – temperatura no forno ao tempo t, dada nas unidades °C.

T0 – Temperatura no forno ao tempo t=0.

t – tempo decorrido durante o ensaio, apresentado em minutos.

O método mais utilizado, já descrito no capítulo 3, consiste na utilização de uma mufla e de um perfil metálico com uma altura de 13 cm, largura 10 cm, comprimento 13 cm e espessura do aço de 1 cm. O termopar de controlo de temperatura é introduzido no interior da estrutura.

Após a pré-selecção das melhores tintas na mufla, foram realizados ensaios de queima no forno da Barnices Valentine (BV), empresa do grupo CIN sedeadada em Barcelona. Este forno tem 3 queimadores de gás e dois termopares de placas que permitem medir a temperatura no seu interior, como se pode visualizar na Figura 5. 3.



**Figura 5. 3** – Imagem do interior do forno da BV com os queimadores em funcionamento.

Os perfis metálicos utilizados foram vigas de 55 cm de altura do perfil UPN (Figura 5. 4), sendo o controlo de temperatura feito com 2 termopares de bainha introduzidos no topo das vigas e 2 termopares a metade da altura. Estas zonas são as escolhidas pois são as que podem ser mais afetadas pelas correntes convectivas no interior do forno.



**Figura 5. 4** – Viga metálica com Perfil UPN.

O filme de tinta aplicada nestes ensaios foi aproximadamente 800  $\mu\text{m}$  de espessura seca.

### 5.3. Formulação e caracterização das tintas Intumescentes com nano-sílica

De acordo com o procedimento previamente descrito, as tintas intumescentes foram preparadas com 0, 0,5, 1 e 2 % de nano-sílica sil-1 (Tabela 5. 1). De forma a perfazer os 100 %, as quantidades de sil-1 adicionadas à formulação foram retiradas da percentagem de água.

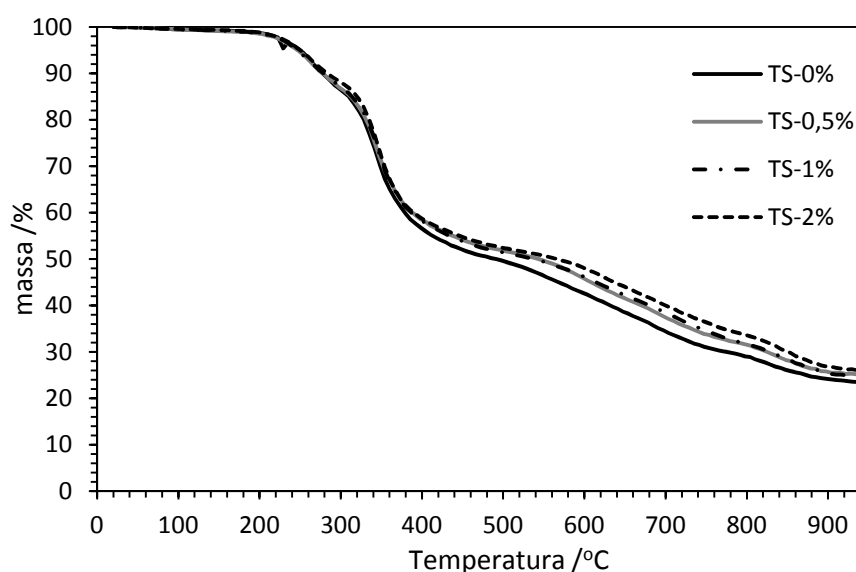
**Tabela 5. 1** – Composição de tintas intumescentes em termos de materiais.

Tinta	Sil-1 (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	MEL (%)	Resina (%)	PER (%)	APP (%)	Água (%)
<b>TS-0%</b>	0	6	8	25	8	24	25
<b>TS-0,5%</b>	0,5	6	8	25	8	24	24,5
<b>TS-1%</b>	1	6	8	25	8	24	24
<b>TS-2%</b>	2	6	8	25	8	24	23

#### **Termogravimetria**

A análise termogravimétrica das tintas foi efectuada ao material seco e confirmou os resultados esperados. A nano-sílica é um material inorgânico que não se decompõe a elevadas temperaturas; neste sentido, a percentagem final de massa da tinta sem sílica (TS-0 %) tem de ser menor que a percentagem da tinta com 0,5, 1 e 2 % de sílica, respetivamente, o que está de acordo com os resultados obtidos na Figura 5. 5.

As curvas de TGA das tintas em estudo apresentaram etapas de degradação inicial semelhantes para todos os revestimentos. A perda de massa compreendida entre os 200 e os 300 °C corresponde à reação de decomposição do APP, do PER e da resina, como foi explicado nos capítulos 3 e 4. A perda de massa significativa entre os 300 e os 400 °C (aproximadamente) corresponde à libertação de gás da MEL que corresponde à expansão da espuma. É no patamar subsequente que se começa a notar uma diferença na perda de massa, pois existe um deslocamento para a direita das tintas com nano-sílica incorporada. A sílica já há muito tempo que é utilizada industrialmente para o controlo reológico de revestimentos orgânicos [14, 15]. No caso presente, a presença desta carga poderá causar o aumento da rigidez do filme fundido, retardando a libertação do gás da MEL, causando o deslocamento observado nas curvas da perda de massa nas tintas com nano-sílica.

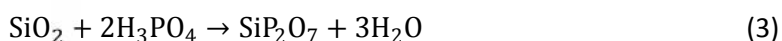


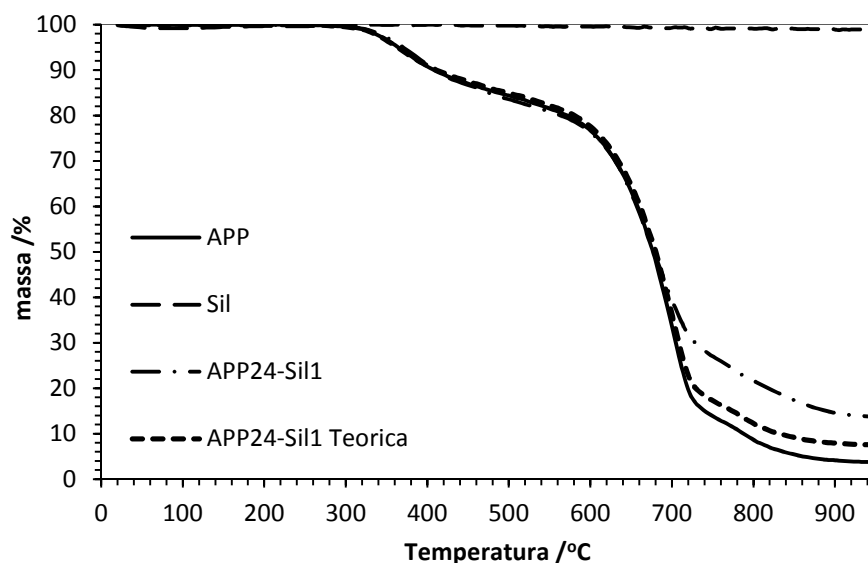
**Figura 5. 5** – Resultados de TGA das tintas com diferentes percentagens de sil-1.

A decomposição final do resíduo carbonoso ocorre acima dos 500 °C, que é onde se nota uma maior distinção nas curvas da perda de massa das diferentes formulações.

No final das análises verificou-se que a diferença entre a percentagem de massa residual para a tinta sem sílica e a tinta com 2 % de sil-1 era superior ao esperado, sendo a diferença prevista de 2,6 % e a real de 4 %. Foi investigado se essa diferença poderia ser devida à formação de um produto reacional termicamente estável, proveniente da interação da nano-sílica com o polifosfato de amónio (APP). Este último é um material bastante reativo, que interage quimicamente com o PER e com a resina. Neste sentido, preparou-se uma mistura do APP sólido com Sil-1 (proporção mássica de 24/1) que foi caracterizada por termogravimetria, Figura 5. 6, comparando com os sólidos isolados e com a curva teórica. A curva de nano-sílica praticamente não tem perdas de massa, de acordo com o esperado. Por outro lado, a decomposição do APP isolado é praticamente completa. Era expectável que à massa final de APP se adicionassem os 4 % de Sil-1, obtendo-se um resultado equivalente à curva teórica, no entanto, a massa final é bastante superior.

Este resultado deve-se à reação entre o APP e a nano-sílica que dá origem à formação de pirofosfato de silício, equação 3 [16, 17], termicamente estável.

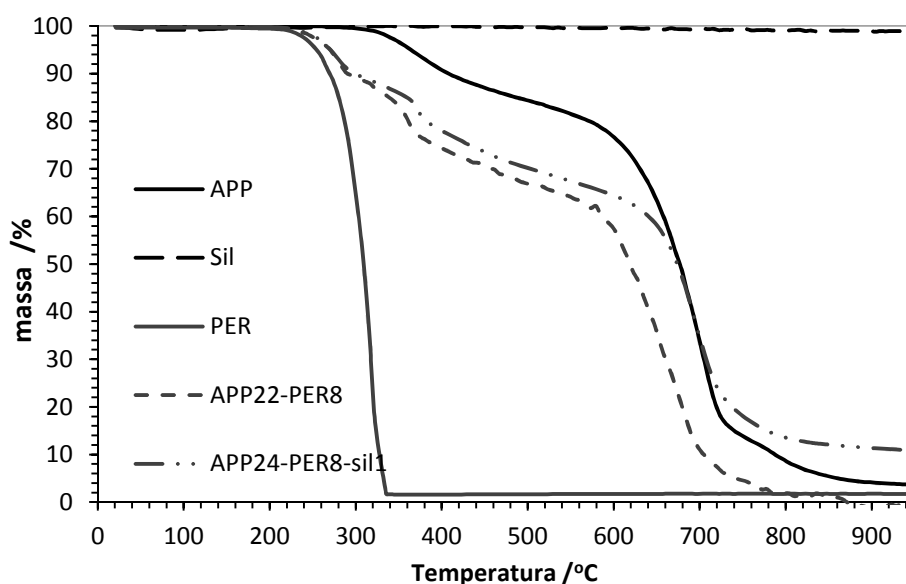




**Figura 5. 6** - Resultados de TGA da mistura de APP com Sil-1 e comparação com o APP, Sil-1 e o resultado teórico esperado.

Analisou-se ainda o efeito da sílica na mistura de APP e PER (Figura 5. 7). O PER decompõe-se praticamente na totalidade entre os 250 e os 350 °C, mas quando junto com o APP existe um patamar por volta dos 300 °C, seguido de decomposição praticamente total acima dos 550 °C. A mistura com a Sil-1 origina um aumento substancial da massa final aos 950 °C. Seria de esperar cerca de 3 % da massa inicial, quando na realidade se obteve 10 %.

Avaliando, na Figura 5. 7, as curvas da mistura de APP e PER e comparando com a mistura de APP, PER e Sil-1, conclui-se que a reação destes compostos com o APP ocorre a partir dos 300 °C. A reação da mistura do APP com o PER é afetada pela presença de Sil-1, como se pode verificar pelo deslocamento da curva para a direita que se acentua aos 550 °C e determina uma percentagem de massa final superior. Qualitativamente verificou-se um produto de reação final mais rígido através da análise do resíduo sólido que ficou no cadinho.



**Figura 5.7** - Resultados de TGA da mistura de APP, PER e Sil-1 e comparação com a mistura de APP e PER e os compostos APP, PER e Sil-1.

### **Caracterização da intumescência**




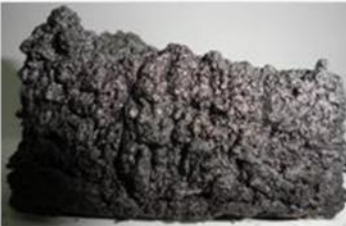




As tintas foram avaliadas através da medição da espessura da espuma intumescente desenvolvida, de acordo com o previamente descrito, sendo os resultados apresentados na Tabela 5. 2. Verifica-se que a expansão das tintas é tanto maior, quanto menor for a quantidade de nano-sílica. Isto deve-se a um aumento da rigidez do material fundido, prejudicando a expansão da espuma, que diminuiu cerca de 2 cm na presença de 2 % de sil-1.

Em cada um destes provetes mediu-se a espessura inicial num ponto e comparou-se com a espessura final após o impacto sendo o gráfico apresentado na Figura 5. 8.

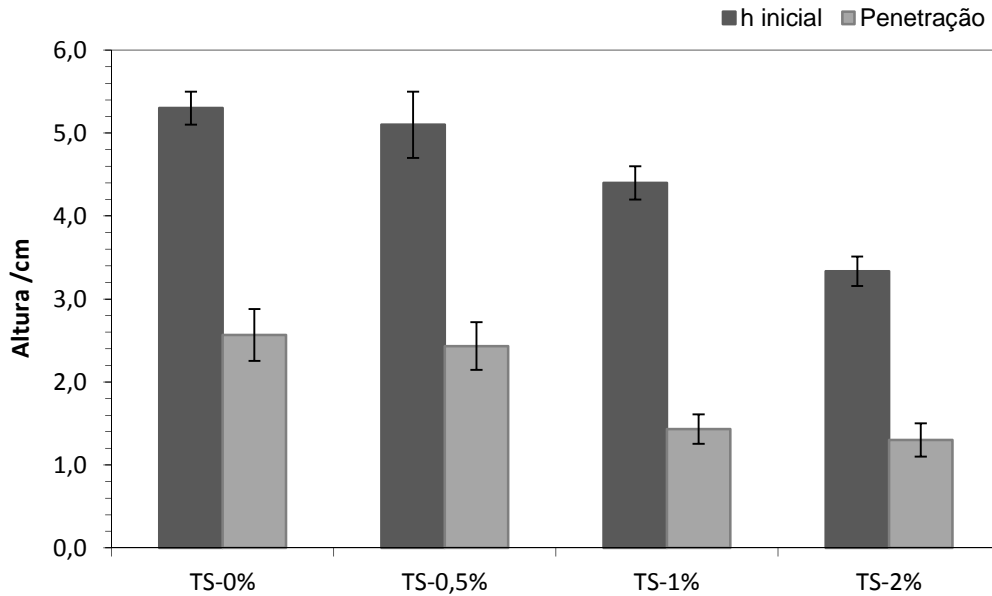
Relativamente à resistência ao impacto, as tintas TS-0 % e TS-0,5 % apresentaram uma penetração muito elevada, próxima dos 2,5 cm. Nota-se que a introdução de 0,5 % de sil-1 na tinta não teve um efeito significativo na resistência da espuma carbonosa. Por outro lado, verifica-se que a penetração nas formulações TS-1 % e TS-2 % é bastante inferior, próxima de 1,3 cm. A verificação empírica da resistência das várias espumas, tocando-as na superfície, indicou igualmente que as formulações TS-1 % e TS-2 % eram mais consistentes e rígidas. Para além da possibilidade da nano-sílica estar a exercer um efeito reforçador do material carbonizado, deve também ser tido em conta que a menor expansão da intumescência, devido à presença da carga inorgânica, conduz necessariamente a um efeito de compactação da espuma e logo a uma maior resistência mecânica. No entanto, é de notar que a adição de quantidades relativamente pequenas de nano-sílica tem uma nítida ação de controlo do crescimento da espuma, que pode

ser usada em conjugação com outros agentes, de forma a permitir um balanço entre a expansão e a resistência física da intumescência.

**Tabela 5. 2** – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
TS-0%	5,3		
TS-0,5%	4,8		
TS-1%	4,1		
TS-2%	3,3		





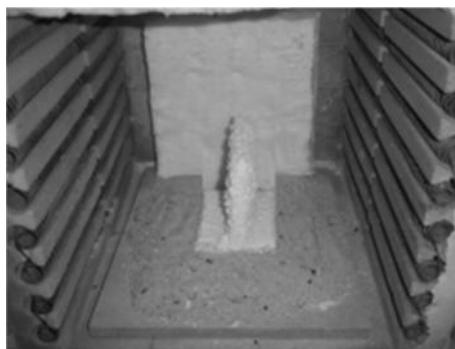
**Figura 5. 8** - Resultados do impacto causado por um corpo de 20 mg às espumas formadas pelas tintas TS-0 %, TS-0,5 %,TS-1 % e TS-2 %.

### Isolamento térmico

Em termos práticos, estes resultados significam que durante um incêndio em que todas as espumas fossem sujeitas à mesma força de impacto, a que manteria a barreira de proteção térmica mais espessa e portanto protegeria o aço durante mais tempo, seria a da tinta TS-1 %, o que é evidenciado pela maior resistência ao impacto.

O principal problema que se encontrou no teste de resistência térmica na mufla foi a formação de gretas/fissuras. No sentido de minimizar/evitar este problema optou-se por proteger a aresta lateral onde é colocado o termopar com fibra de vidro como está exemplificado na Figura 5. 9, para que, se houvesse formação de greta, esta não afetasse a medição da temperatura.

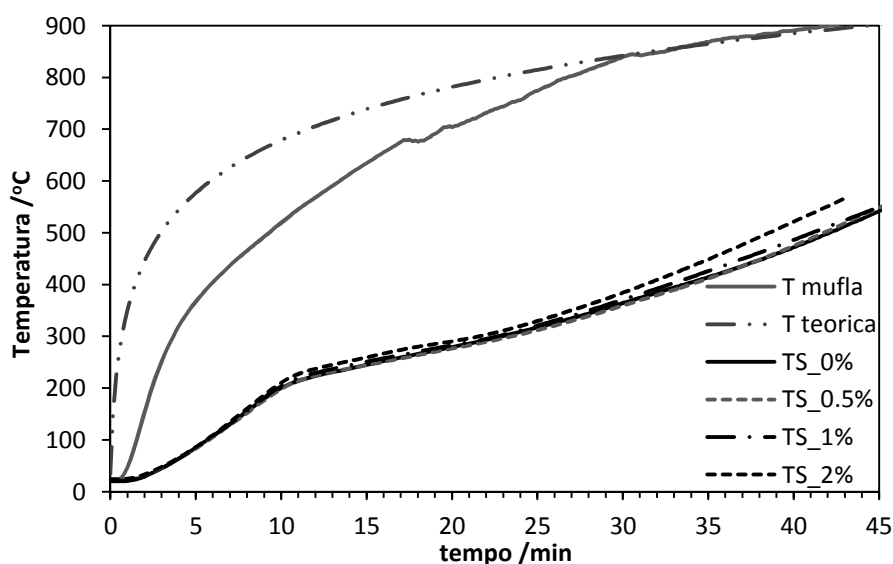
No gráfico da Figura 5. 10 estão representadas as curvas de resistência térmica das tintas TS-0 %, TS-0,5 %, TS-1 % e TS-2 %.



**Figura 5. 9** - Imagem do interior da mufla do perfil em forma de “T” protegida por fibra de vidro.

Os resultados de resistência térmica mostram que a tinta TS-2 % foi a que teve pior resultado, 38 minutos e 36 segundos, pois foi a que registou uma menor expansão no provete em “T”, 1,5 cm (Tabela 5. 3). Pelo contrário, a tinta TS-0 % foi a que demorou mais tempo a atingir os 500 °C, 42 minutos e 6 segundos, sendo também a que expandiu mais, 3 cm. Como esperado, o tempo de resistência ao fogo aumenta com a espessura da espuma intumescente desenvolvida.

É importante notar que nas curvas de RT por volta dos 10 minutos a temperatura no interior das estruturas é 200 °C, mas no exterior a temperatura na mufla é próxima dos 500 °C e portanto a espuma já expandiu na totalidade. Esta expansão diminuiu a taxa de aquecimento das estruturas, passando de cerca de 20 °C/min para 8 °C/min.



**Figura 5. 10** – Curvas da análise de Resistência Térmica das tintas com 0, 0,5, 1 e 2 % de nano-sílica.

**Tabela 5. 3** - Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de resistência térmica.

Tinta	Tinta a 500 °C	Espessura (cm)	Dureza
<b>TS – 0 %</b>	42 min 06 s	3,0	Muito frágil
<b>TS – 0,5 %</b>	41 min 48 s	2,5	Pouco resistente
<b>TS – 1 %</b>	41 min 06 s	2,2	Resistente
<b>TS – 2 %</b>	38 min 36 s	1,5	Bastante resistente

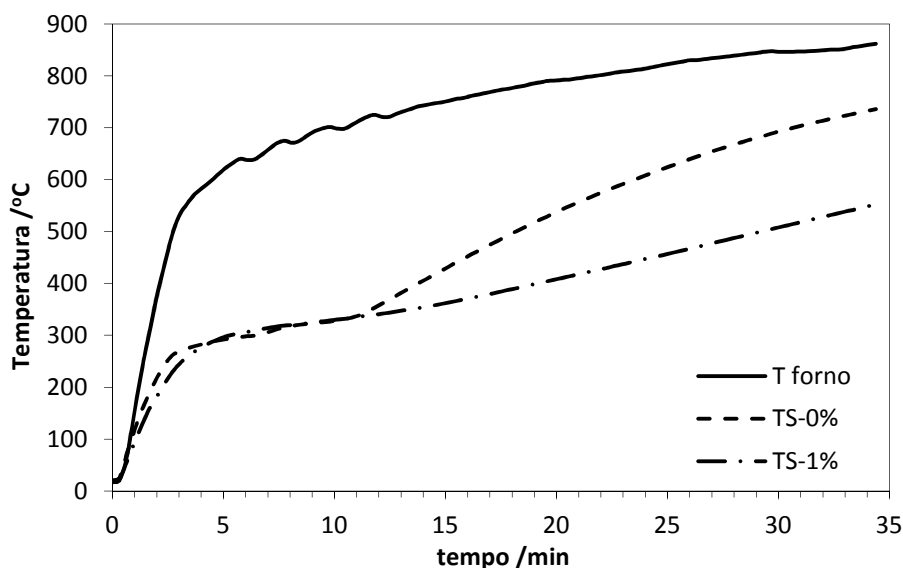
Outro resultado importante avaliado no final deste teste foi a dureza das espumas após se ter atingido as temperaturas de 900 °C no interior da mufla (Tabela 5. 3). Verificou-se que quanto maior a quantidade de nano-sílica, mais resistente é a espuma. No entanto, para os 2 % de Sil-1 o tempo que demora a atingir os 500 °C é menor em aproximadamente 4 minutos. Por outro lado, quando se adiciona apenas 1 % de Sil-1 nota-se um aumento da resistência da espuma e o tempo de isolamento térmico é afetado em apenas 1 minuto face à tinta com 0 %.

No forno da Barnices Valentine foram testados dois perfis UPN de 55 cm de altura pintados com um filme de cerca de 750-800 µm de espessura de tinta com 0 % e 1 % de nano-sílica Sil-1. Na Tabela 5. 4 estão indicados os tempos que cada uma das tintas demorou a atingir os 500 °C (temperatura de colapso do aço) e os 550 °C. Além disso, foi medida a espessura de intumescência criada e foi feita uma análise meramente qualitativa de dureza da espuma.

**Tabela 5. 4** - Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de resistência térmica.

Tinta	Tinta a 500 °C	Tinta a 550 °C	Espessura (cm)	Dureza
<b>TS – 0 %</b>	18 min 11 s	20 min 39 s	9	Muito frágil
<b>TS – 2 %</b>	29 min 10 s	34 min 10 s	5	Muito resistente

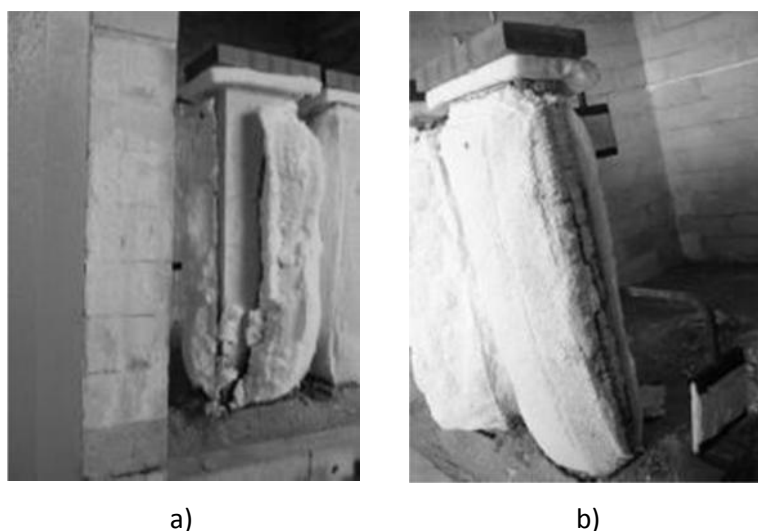
Os tempos obtidos pela tinta com 1 % de Sil-1, quer para 500 °C quer para 550 °C, foram superiores aos da TS-0 %. Este resultado é visível na Tabela 5. 4 e no gráfico da Figura 5. 11.



**Figura 5. 11** - Curvas da análise de Resistência Térmica das tintas TS-0 % e TS-1 %.

Comparando os resultados da TS-1 % com a TS-0 % nota-se que a diferença de tempos para atingir os 500 °C foi muito significativa (11 minutos). A tinta TS-0 % teve um fraco comportamento no teste de resistência térmica, vendo-se na Figura 5. 11 que a partir dos 350 °C a temperatura começou a aumentar muito rapidamente. Nesta altura a intumescência já se tinha desenvolvido. A observação dos perfis após o teste permitiu ver que na formulação TS-0 % ocorreu fissuração e retração significativa (Figura 5. 12 a)), o que conduziu ao rápido aquecimento da estrutura descrita atrás. A tinta TS-1 % teve um desempenho bastante melhor em termos de tempo de isolamento térmico, formando uma ligeira greta na aresta lateral que prejudicou o comportamento da tinta, que poderia ter sido ainda melhor (Figura 5. 12 b)). O teste qualitativo de medição da dureza das espumas no final do ensaio considerou que a tinta TS-1 % é muito resistente ao contrário da tinta TS-0 % que tem uma resistência média (Tabela 5. 4).

Comparando a tinta TS-1 % com a TS-0 %, nota-se que a nano-sílica Sil-1 bem dispersa teve o efeito esperado, aumentando a dureza da espuma carbonosa formada, mantendo-a consistente sob a forma de barreira ao fogo e minimizando os efeitos da fissuração.

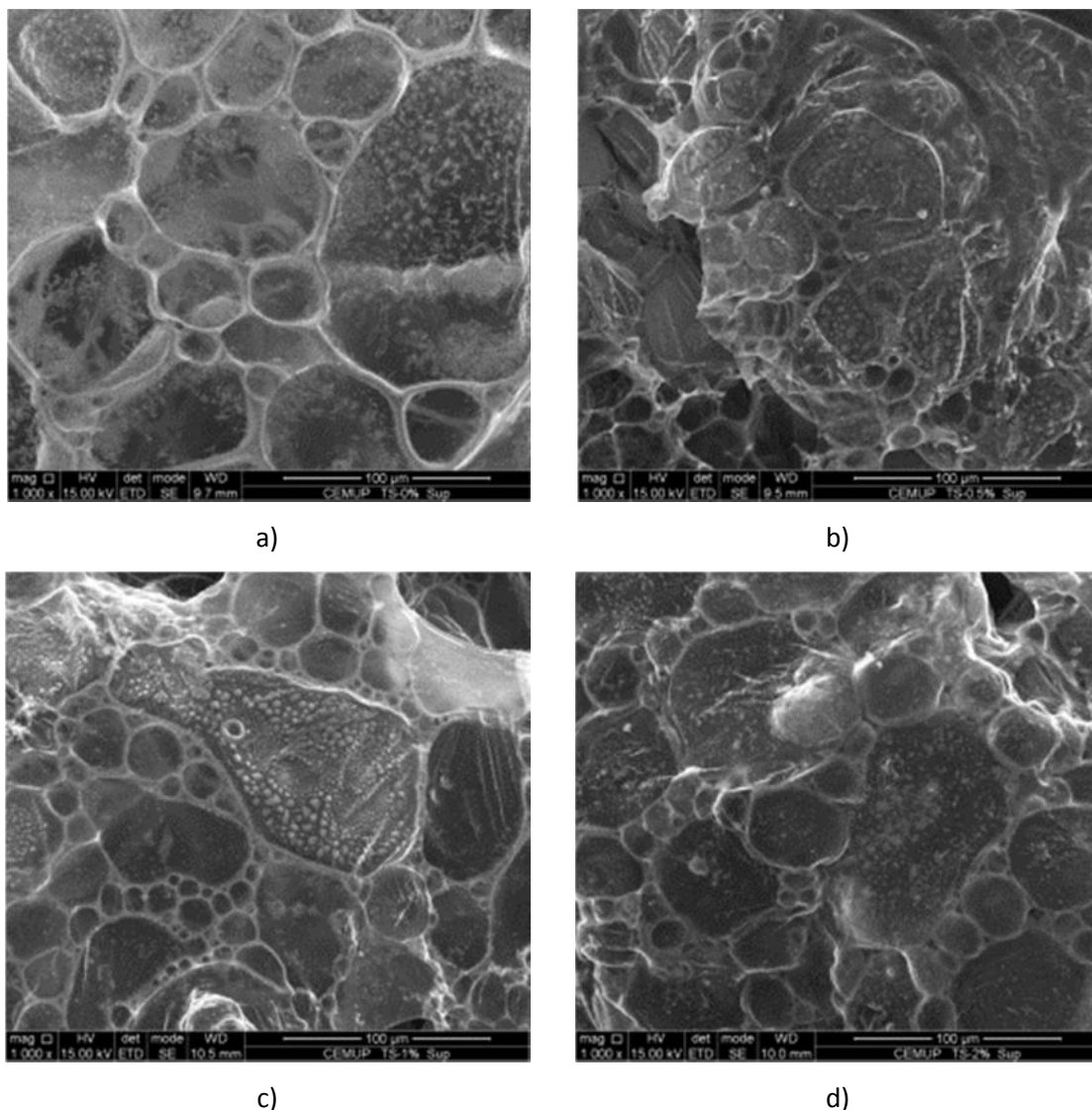


**Figura 5. 12-** Perfil metálico da tinta TS-0 % (a) e TS-1 % (b) após o teste de resistência térmica.

### ***Morfologia da intumescência***

A Figura 5. 13 apresenta imagens de SEM das espumas das tintas em estudo.

Comparando o comportamento das diferentes tintas, verifica-se que os alvéolos da tinta TS-0 % são ligeiramente maiores que os das tintas TS-1 % e TS-2 % que tem alvéolos de grandes dimensões mas também têm vários de pequenas dimensões. Isto acontece possivelmente devido à nano-sílica adicionada à formulação restringir a expansão da espuma. Este resultado está de acordo com o teste de medição de espessura, uma vez que as tintas com maior percentagem de nano-sílica são as que menos expandem e os seus alvéolos têm menor dimensão.



**Figura 5. 13** - Imagem de SEM da superfície das espumas carbonosas formadas pelas tintas a) TS-0 %, b) TS-0,5 %, c) TS-1 % e d) TS-2 %. (ampliação 100 000X)

#### 5.4. Conclusões

O teste de termogravimetria demonstrou que uma maior percentagem de nano-sílica nas formulações das tintas intumescentes origina maior percentagem de massa na espuma obtida a 950 °C. Isto acontece não só porque a nano-sílica é um material inorgânico que não se decompõe a elevadas temperaturas, mas também devido à reação que ocorre entre o polifosfato de amónia e o dióxido de silício, originando o pirofosfato de silício. Este produto de reação não se decompõe a elevadas temperaturas, o que leva a um aumento da massa que protege o substrato.

Por outro lado, a espessura da intumescência é afetada pela introdução da nano-sílica. Quanto maior a quantidade adicionada, menor é a expansão da espuma que se forma, possivelmente devido à alteração reológica causada pela adição da carga inorgânica.

A resistência ao impacto foi um importante teste implementado para analisar a dureza/resistência da espuma. Através deste teste foi possível concluir que quanto maior a quantidade de nano-sílica adicionada, maior a resistência ao impacto da espuma e consequentemente mais resistente aos danos físicos.

Na mufla da FEUP os resultados de isolamento térmico estiveram em concordância com os resultados de espessura, concluindo-se que as elevadas espessuras das espumas fornecem uma barreira mais eficiente que protege o aço durante mais tempo de atingir os 500 °C. A tinta TS-1 % teve um comportamento muito semelhante ao da tinta TS-0 % em termos de tempo. Os testes efetuados com as tintas testadas no forno da Barnices Valentine demonstraram que a proteção facultada com a tinta TS-1 % é mais eficaz, pois a espuma é aparentemente menos afetada por fissuração.

Conclui-se assim que a adição de nano-sílica é promissora para o reforço físico do material carbonoso e para a minimização da ocorrência de fissuração, desde que adicionada em baixas percentagens, de forma a não prejudicar a expansão da intumescência. Trabalhos futuros deverão analisar com maior detalhe a eventual sinergia decorrente da combinação da nano-sílica com outros aditivos, de forma a se conseguir uma boa proteção térmica conjugada com uma intumescência coesa e resistente a fissuração.

## Referências

- [1] <http://euro-med.dk/?p=8131>. (consultado a Novembro de 2012)
- [2] <http://screwloosechange.blogspot.pt/2006/11/fourth-steel-framed-building-to.html>.
- [3] <http://www.leighspaints.com/en/techHydrocarbonFire.aspx>. (consultado a Novembro 2012)
- [4] Z. Wang, E. Han, W. Ke, An investigation into fire protection and water resistance of intumescent nano-coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 1528-1535.
- [5] Z. Wang, E. Han, W. Ke, Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO<sub>2</sub> on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 1937-1947.

- [6] Z. Wang, E. Han, F. Liu, W. Ke, Fire and Corrosion Resistances of Intumescent Nano-coating Containing Nano-SiO<sub>2</sub> in Salt Spray Condition, JMST, 26 (2010) 75-81.
- [7] P. Hajji, L. David, J.F. Gerard, J.P. Pascault, G. Vigier, Synthesis , Structure , and Morphology of Polymer – Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate INTRODUCTION, Journal of Polymer Science, 18 (1999) 13-18.
- [8] Y. Ou, F. Yang, Z.-z. Yu, A New Conception on the Toughness of Nylon 6 / Silica Nanocomposite Prepared via In Situ Polymerization, Journal of Polymer Science, (1997) 789-795.
- [9] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, J. Varlet, Nanofillers in polymeric matrix : a study on silica reinforced PA6, Polymer, 42 (2001) 8759-8768.
- [10] W.J.K. G. H. Hsiue, Y. P. Huang and R. J. Jeng, Microstructural and Morphological Characteristics of PS-SiO<sub>2</sub> Nanocomposites, Polymer, 41 (2000) 2813-2825.
- [11] T. Kashiwagi, A.B. Morgan, J.M. Antonucci, M.R. Vanlandingham, R.H. Harris, W.H. Awad, J.R. Shields, Thermal and Flammability Properties of a Silica – Poly ( methylmethacrylate ) Nanocomposite, Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 2072–2078.
- [12] R. Otáhal, D. Veselý, J. Násadová, V. Zíma, P. Nemec, P. Kalenda, Intumescent coatings based on an organic-inorganic hybrid resin and the effect of mineral fibres on fire-resistant properties of intumescent coatings, Pigment & Resin Technology, 40 (2011) 247-253.
- [13] F.A.F.M. Ramos, C.M. Gonçalves, Os revestimentos intumescentes na protecção passiva ao fogo de aço estrutural, Corrosão e Protecção de Materiais, 19 (2000).
- [14] <http://www.adhesivesmag.com/articles/fumed-silica-controls-rheology-of-adhesives-and-sealants>. (consultado a Novembro de 2012)
- [15] <https://www.aerosil.com/product/aerosil/en/industries/application-areas/paints-coatings/rheology/pages/default.aspx>. (consultado a Novembro de 2012)
- [16] R. Mark, Z. Andrzej, T. Es, Catalizador solido cristalino de acido fosforico para la conversion de hidrocarburos., 1997, pp. 1-12.
- [17] O.E. Nola, P.Y. Marcas, E. Na, Sistema de catalizador de acido fosforico solido poroso y procedimiento para utilizarlo., 1994, pp. 1-9.







## **CAPÍTULO 6.**

---



## 6 Influência do dióxido de titânio no desenvolvimento da intumescência

### 6.1. Introdução

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), como foi referenciado no capítulo 3, é um dos constituintes das tintas intumescentes. Nas tintas tradicionais este óxido metálico é utilizado apenas como pigmento branco que confere opacidade à tinta [1]. No caso das tintas intumescentes, para além da sua utilização como um pigmento, o  $\text{TiO}_2$  tem um papel como agente reativo, conforme será discutido neste capítulo.

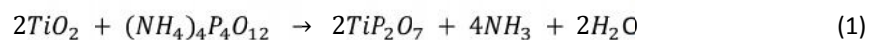
As tintas intumescentes, quando completamente expandidas, apresentam frequentemente um gradiente na escala do cinzento até ao branco, sendo a parte exterior da espuma expandida branca e a parte interior, próximo do substrato, um material carbonizado escuro (Figura 6. 1).



**Figura 6. 1** – Imagem da escala de cor de uma espuma intumescente expandida de acordo com a curva de temperatura de resistência ao fogo, ISO 834.

O exterior branco foi testado analiticamente por Duquesne e colaboradores [2], identificando-se principalmente, o pirofosfato de titânio, formado pela reação de APP (provavelmente através ácidos fosfóricos) com  $\text{TiO}_2$ . Este material cerâmico, que se forma a elevadas temperaturas, mantém a estrutura da espuma após a decomposição do resíduo carbonizado, contribuindo para o isolamento térmico do substrato numa fase avançada de degradação da

intumescência. De acordo com Wang et al. [3] o pirofosfato de titânio é proveniente da reação entre dióxido de titânio e o APP, descrita na equação (1):



Horacek et al. [4], mais recentemente, estudou em profundidade as reações químicas dos componentes tradicionalmente utilizados numa formulação intumescente e investigou a formação do pirofosfato de titânio por reação com o pentóxido de fósforo proveniente da desidratação do polifosfato de amónia:  $\text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{TiP}_2\text{O}_7$ .

Weil [5] sublinhou a importância da formação de uma camada de barreira exterior vítrea, de preferência com uma elevada reflectância e o papel dos óxidos inorgânicos e fosfatos na formação de uma tal camada.

A decomposição do material carbonizado proveniente da reação entre o polifosfato de amónia, a melamina e o pentaeritritol origina a contração e despreendimento da espuma intumescente, devido à oxidação do material carbonizado, prejudicando a proteção térmica do substrato [6, 7].

Os óxidos metálicos nanoparticulados têm tido bastante atenção em ciências dos materiais, pelas excelentes propriedades que exibem, diferentes dos materiais convencionais [8]. No que diz respeito ao nano  $\text{TiO}_2$ , não existem muitos estudos relativos à sua utilização em tintas intumescentes. O grupo de Wang Z. et al. [3] estudou a preparação e caracterização de polímeros acrílicos e nano revestimentos modificados com nano  $\text{TiO}_2$ , investigando o seu desempenho térmico e performance de resistência ao fogo.

Neste capítulo é investigada a reação entre o APP, o  $\text{TiO}_2$  e o nano  $\text{TiO}_2$ . Análises termogravimétricas permitiram avaliar a formação de material inorgânico a elevadas temperaturas. A incorporação do nano  $\text{TiO}_2$  numa tinta intumescente foi caracterizada de acordo com os métodos descritos no capítulo 3.

## 6.2. Materiais e métodos

### *Materiais e preparação da tinta intumescente*

Os materiais utilizados no fabrico das tintas intumescentes de base aquosa foram fornecidos pela CIN S.A. e foram descritos no capítulo 3. O  $\text{TiO}_2$  e o nano  $\text{TiO}_2$  utilizados nas formulações

de tintas foram também fornecidos pela CIN S.A. e estão caracterizados na Tabela 6. 1. As tintas foram preparadas em laboratório, segundo a formulação descrita na Tabela 6. 2, num dispersor com pá tipo cowles com velocidade na gama de 850 a 1200 rpm. Os componentes das tintas foram adicionados sequencialmente.

**Tabela 6. 1** – Características do  $\text{TiO}_2$  e do nano  $\text{TiO}_2$  em estudo nas formulações de tintas.

Material	$\text{TiO}_2$	Nano $\text{TiO}_2$
Quantidade de $\text{TiO}_2$	94 %	$\geq 99,5$ %
Revestimento inorgânico	Alumina	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Tratamento orgânico	Presente	-
Tamanho médio de partícula	240 nm	21 nm
Perda a 105 °C	0,6 % (m/m)	$\leq 1,5$ % (m/m)
Densidade aparente	1,0 g/cm <sup>3</sup>	130 g/dm <sup>3</sup>

**Tabela 6. 2** – Composição das formulações das tintas intumescentes.

Tinta	$\text{TiO}_2$ (%)	Nano $\text{TiO}_2$ (%)	MEL (%)	Resina (%)	PER (%)	APP (%)	Sil-1 (%)
T_ $\text{TiO}_2$	5-10	0	5-10	20-30	5-10	20-25	0,5-2
T_ nano $\text{TiO}_2$	5-10	3,2	5-10	20-30	5-10	20-25	0,5-2

### **Métodos de caracterização**

Os métodos utilizados na caracterização das tintas foram descritos ao pormenor no capítulo 3. De seguida é feito apenas um pequeno resumo dos testes realizados.

A análise termogravimétrica foi efetuada em ar reconstituído K aplicando uma rampa de temperatura dos 20 aos 950 °C com uma taxa de aquecimento de 25 °C por minuto. Como já foi anteriormente referido, por se tratar de tintas que expandem, apenas foram utilizados 5 mg de tinta seca nas medições, para evitar derrames dentro do equipamento. Uma parte importante deste estudo é a investigação da reação entre o APP e a  $\text{TiO}_2$  que foi avaliada através deste método, analisando a mistura directa dos componentes, 22 mg de APP e 9,5 mg

de  $\text{TiO}_2$ . O principal papel do APP numa tinta intumescente é a formação da camada carbonosa devido à reação com o PER, que é seguidamente expandida pela MEL. Assim, analisou-se também através deste método o efeito de diferentes quantidades de PER (7 e 11 mg) na mistura de APP e  $\text{TiO}_2$  (22 e 12 mg, respetivamente). Por fim, utilizando o mesmo procedimento, analisou-se o efeito causado pelo nano  $\text{TiO}_2$  na mistura de APP, PER e  $\text{TiO}_2$  (as quantidades de cada componente utilizado na mistura serão descritas no texto dos resultados para facilitar a compreensão).

O método de espessura de intumescência consistiu em aplicar tinta em 3 placas que foram colocadas no interior de uma mufla a uma taxa de aquecimento de  $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 15 minutos, seguido de uma isotérmica a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 25 minutos. A espessura da intumescência é medida após o arrefecimento. As misturas dos pós de APP, PER,  $\text{TiO}_2$  e nano  $\text{TiO}_2$ , testados em termogravimetria, foram submetidas a esta curva de temperatura e fez-se uma análise qualitativa dos resultados obtidos.

A resistência ao impacto (RI) foi medida para determinar a resistência mecânica da espuma intumescente, de acordo com o método descrito no capítulo 5.

O teste de resistência térmica pretende simular o que acontece nos incêndios em edifícios com estruturas metálicas. As estruturas de aço em forma de “T” foram revestidas com as tintas intumescentes em estudo e realizou-se o teste de resistência térmica na mufla.

Testou-se ainda o efeito de anti-oxidação nas seguintes misturas de componentes:

- 22 mg APP, 12mg de  $\text{TiO}_2$  e 7 mg de PER;
- 22 mg APP, 12mg de nano  $\text{TiO}_2$  e 7 mg de PER;
- 22 mg APP, 8 mg de  $\text{TiO}_2$ , 4 mg de nano  $\text{TiO}_2$  e 7 mg de PER;
- 22 mg APP, 9 mg de  $\text{TiO}_2$ , 3 mg de nano  $\text{TiO}_2$  e 7 mg de PER.

O efeito do nano  $\text{TiO}_2$  foi por fim testado no forno da Barnices Valentine (método descrito no capítulo 5) onde é executada a curva normalizada de resistência ao fogo.



### 6.3. Reação do $\text{TiO}_2$ com APP

No gráfico da Figura 6. 2 são apresentadas as curvas de termogravimetria dos compostos APP e  $\text{TiO}_2$ , assim como da mistura dos mesmos em diferentes quantidades. Dentro de tubos “*ependorf*” adicionaram-se e misturaram-se manualmente as seguintes misturas de pós:

- 22 mg de APP e 9,5 mg de  $\text{TiO}_2$ ;
- 22 mg de APP e 12 mg de  $\text{TiO}_2$ ;
- 22 mg de APP e 15 mg de  $\text{TiO}_2$ .

O  $\text{TiO}_2$  perde apenas aproximadamente 2 % da massa original. Por outro lado, o APP perde cerca de 95 % até aos 950 °C. As curvas experimentais das misturas de APP e  $\text{TiO}_2$  mostram uma perda de massa bastante inferior às previstas pelas curvas teóricas, calculadas com base na equação (2):

$$m_{\text{teórica}}(T) = x m_{\text{APP}}(T) + (1-x) m_{\text{TiO}_2}(T) \quad (2)$$

onde:

$m_{\text{teórica}}(T)$ : Curva de TGA obtida pela combinação linear das curvas de TGA do APP e  $\text{TiO}_2$

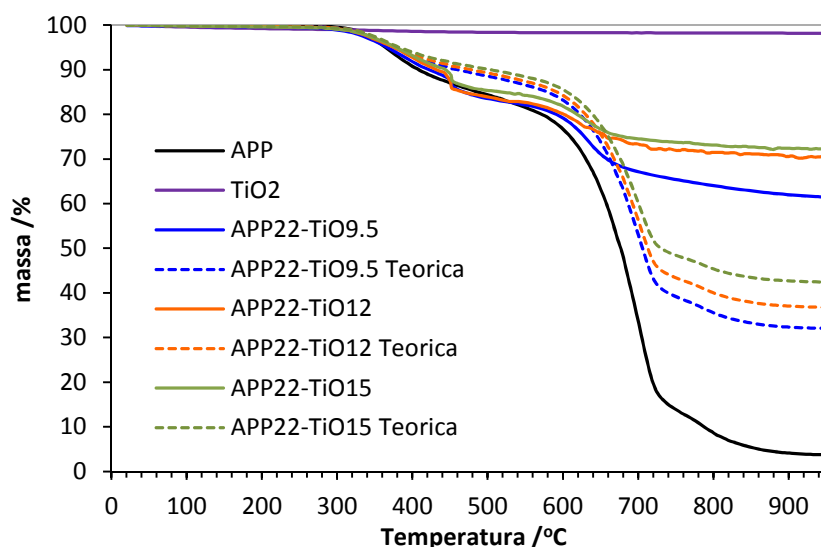
$x$  = % de APP

$m_{\text{APP}}(T)$  = curva experimental de TGA do APP

$m_{\text{TiO}_2}(T)$  = curva experimental de TGA do  $\text{TiO}_2$

Este facto indica que se formou um material termicamente estável, neste caso o pirofosfato de titânio. Wang e colaboradores sugeriram que este produto formava uma barreira protetora que melhorava o desempenho de anti-oxidação da espuma [5].

Quanto maior a percentagem de dióxido de titânio menor a perda de massa. A reação entre o APP e o  $\text{TiO}_2$  ocorre entre os 450 e os 550 °C, sendo indicada nas curvas termogravimétricas por um pequeno degrau de perda de massa, associado à libertação de amónia e água (equação 1). Acima dos 600 °C dá-se a decomposição do APP não reagido, que coincide com o maior degrau de perda de massa associado à curva do APP.

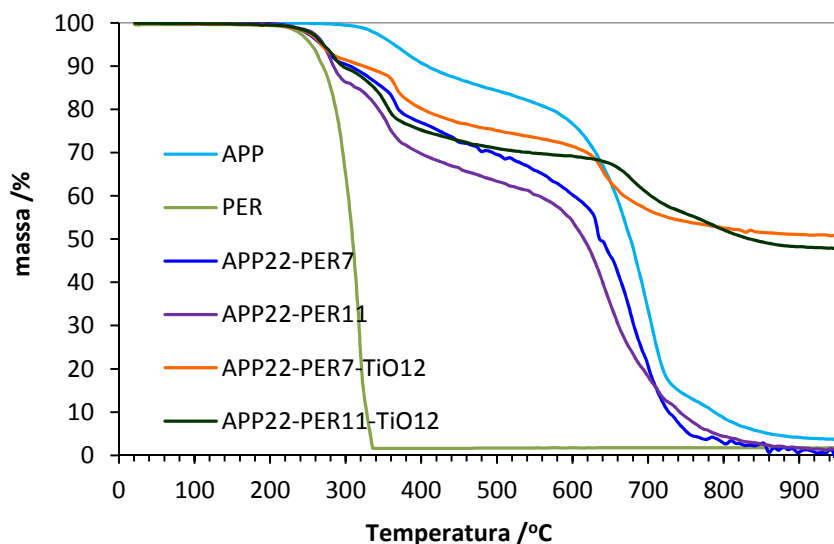


**Figura 6. 2** - Curvas de análise termogravimétrica das misturas de APP com  $\text{TiO}_2$ . Os números na legenda designam a massa do componente correspondente na mistura.

A reação entre o APP e o PER presente nas tintas intumescentes tem um papel fundamental na formação do resíduo carbonoso, por isso será importante entender em que medida esta reação é afetada pela reação do APP com o  $\text{TiO}_2$ . Analisando o gráfico da Figura 6. 3, verifica-se que a perda de massa do APP, PER e da mistura do APP com o PER no final do ensaio é praticamente completa.

A reação do APP com o PER acontece por volta dos 300  $^{\circ}\text{C}$  (mais cedo do que a reação do APP com o  $\text{TiO}_2$ , que ocorre por volta dos 450  $^{\circ}\text{C}$  [9-11]), dando origem a um resíduo carbonizado estável até cerca de 600  $^{\circ}\text{C}$ . Excesso de PER não conduz a uma maior quantidade de carbonizado, se a proporção estequiométrica for ultrapassada. Esse facto é observado na comparação entre as curvas APP22-PER7 e APP22-PER11. A uma temperatura suficientemente elevada, o carbonizado é completamente oxidado.

A perda de massa da mistura APP, PER e  $\text{TiO}_2$  não é completa, sendo a quantidade de resíduo final afetada pela quantidade de PER: quanto maior a sua percentagem maior a perda de massa, provavelmente devido a um maior consumo de AP, diminuindo a sua disponibilidade para a reação com  $\text{TiO}_2$  (Figura 6. 3).



**Figura 6.3** - Curvas de análise termogravimétrica das misturas de APP, PER e  $\text{TiO}_2$ .

Nos gráficos das Figura 6.2 e Figura 6.3 verifica-se a importância do  $\text{TiO}_2$  na fase de oxidação da espuma intumescente, mas nada se pode concluir relativamente à sua presença durante a formação da espuma carbonizada (aproximadamente aos 280 °C) proveniente da reação entre o APP e o PER. A Figura 6.4 apresenta os resultados de um teste simples efetuado com a mistura dos pós de APP e PER com diferentes quantidades de dióxido de titânio. A dimensão das intumescências foi avaliada na mufla, nas condições do ensaio da curva utilizada para o teste de espessura de intumescência (descrito no capítulo 3).

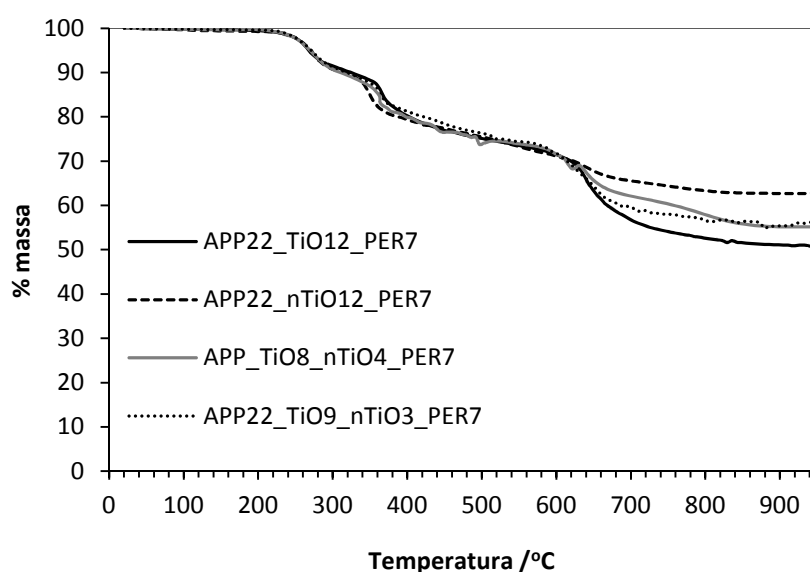


**Figura 6.4** – Imagem das espumas formadas pelas misturas de APP, PER e  $\text{TiO}_2$  variando as percentagens de  $\text{TiO}_2$ .

Como seria de esperar, com a adição de uma carga inorgânica, verifica-se que o aumento da quantidade de  $\text{TiO}_2$  prejudica o volume da intumescência formada até aos 500 °C. Um efeito semelhante foi descrito no capítulo 4, com a adição de  $\text{SiO}_2$ .

#### 6.4. Incorporação de nano $\text{TiO}_2$





A Figura 6. 5 apresenta os resultados de termogravimetria para as misturas de APP e PER com  $\text{TiO}_2$ , nano  $\text{TiO}_2$  ( $\text{nTiO}_2$ ) e o efeito conjugado destes dois reagentes. Como se pode observar na figura, a combinação de APP com nano  $\text{TiO}_2$  teve uma perda de massa inferior à mistura com  $\text{TiO}_2$  em cerca de 11 pontos percentuais. Este facto deve-se à maior extensão da reação do APP com o dióxido de titânio nanoparticulado, dada a sua maior área superficial. Misturas com combinações dos dois tipos de dióxido de titânio conduzem a perdas de massa intermédias.



**Figura 6. 5** – Curvas de análise termogravimétrica das misturas de APP, PER,  $\text{TiO}_2$  e nano  $\text{TiO}_2$

No sentido de analisar o desenvolvimento da intumescência dessas misturas, simulou-se a curva de aquecimento do teste de isolamento térmico (descrito no capítulo 3) na mufla, colocando os cadinhos com as várias misturas no seu interior. Os resultados estão apresentados na Figura 6. 6.

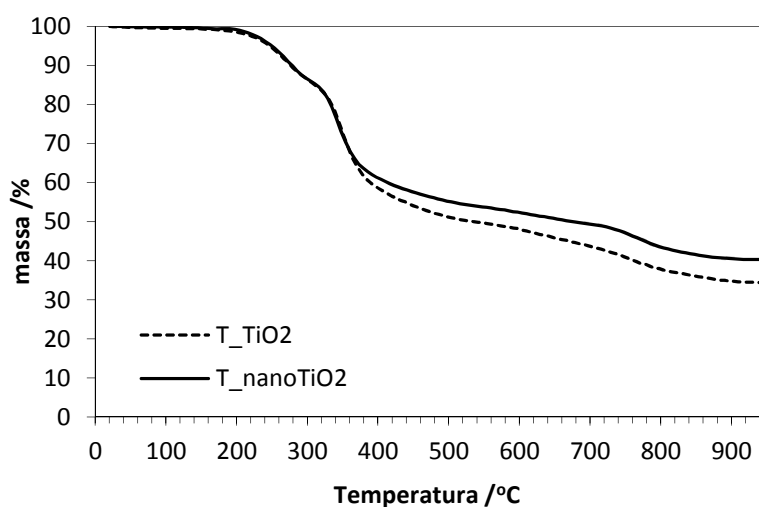
Verifica-se que a mistura com 12 mg de nano  $\text{TiO}_2$  ( $\text{nTiO}_2$ ) expandiu consideravelmente menos que a mistura com os 12 mg de  $\text{TiO}_2$  original, devido ao efeito inibidor da expansão de uma carga nanoparticulada. Quando se substituiu apenas 4 mg do titânio tradicional pelo nanoparticulado notou-se que o volume de expansão após os 950 °C foi equivalente ou ligeiramente menor do que o da mistura padrão. Por outro lado, quando se substituiu apenas 3 mg de  $\text{TiO}_2$  pelo nano  $\text{TiO}_2$  verificou-se que o volume de expansão foi apreciável.

APP22_TiO <sub>2</sub> 12_PER7	APP22_nTiO <sub>2</sub> 12_PER7	APP22_TiO <sub>2</sub> 8_nTiO <sub>2</sub> 4_PER7	APP22_TiO <sub>2</sub> 9_nTiO <sub>2</sub> 3_PER7
			

**Figura 6. 6** - Imagem das espumas formadas pelas misturas de APP e PER com TiO<sub>2</sub>, nano TiO<sub>2</sub> e o efeito conjugado dos dois titânios.

Com base nestes resultados concluiu-se que a melhor mistura para um efeito de expansão e anti-oxidação da espuma intumescente é a que acopla o TiO<sub>2</sub> e o nano TiO<sub>2</sub> na razão 9/3, respetivamente. Assim, preparou-se uma tinta baseada nesta razão de titânios de acordo com a Tabela 6. 2 e procedeu-se à sua caracterização.

Na Figura 6. 7 estão representados os resultados de TGA obtidos para a tinta padrão (T\_TiO<sub>2</sub>) e para a tinta que incorpora nano dióxido de titânio (T\_nanoTiO<sub>2</sub>). A perda de massa inicial entre os 200 e 300 °C (como já foi referido anteriormente) está relacionada com o início da decomposição e reações do APP, PER e resina. Aproximadamente entre os 300 e os 400 °C, ocorre a decomposição da melamina e a degradação de alguns resíduos orgânicos. O gás libertado na decomposição da MEL é o que tem maior contribuição para a expansão da espuma. A fase final da decomposição ocorre acima dos 500 °C e só o material inorgânico resiste às elevadas temperaturas.







**Figura 6. 7** - Curvas de análise termogravimétrica das tintas T\_TiO<sub>2</sub> e T\_nanoTiO<sub>2</sub>.

As diferenças na perda de massa entre as duas tintas são notórias logo a partir dos 380 °C, apesar da reação entre o APP e o  $\text{TiO}_2$  ocorrer a partir dos 450 °C. Existe a possibilidade de se ter formado uma barreira à difusão do oxigênio, devido à dispersão mais eficiente do nano  $\text{TiO}_2$ , que retarda a oxidação dos resíduos orgânicos que ocorre entre os 300 e os 400 °C. A partir dos 450 °C, quando se forma o pirofosfato de titânio, torna-se mais notória a diferença entre as duas curvas. No final é visível uma diferença de massa de aproximadamente 7 pontos percentuais, indicando que uma maior quantidade de material intumescente é mantida a elevadas temperaturas.

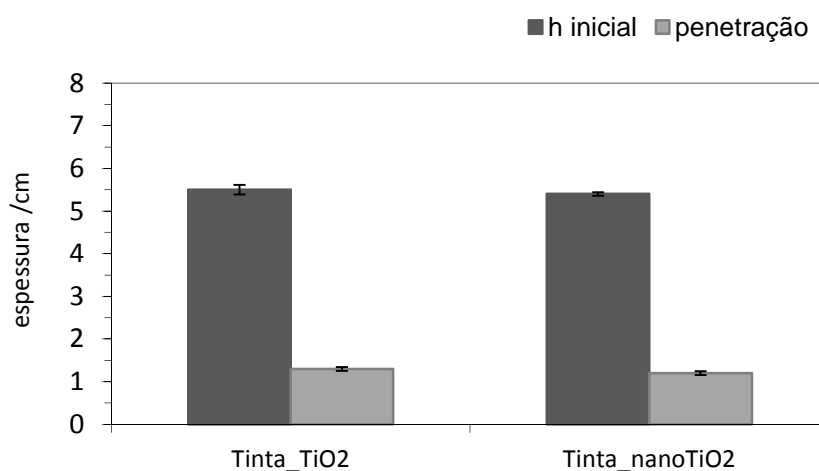
As tintas foram avaliadas pelo método de medição de espessura, sendo os resultados descritos na Tabela 6. 3. Os resultados demonstram que a expansão das tintas não foi afetada pela introdução do nano  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 6. 3-** Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
Tinta_ $\text{TiO}_2$	5,4		
Tinta_nano $\text{TiO}_2$	5,3		

Em cada um destes provetes mediu-se a espessura inicial num ponto e comparou-se com a espessura final após o impacto. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 6. 8. A penetração causada pela queda da esfera sobre a espuma é equivalente nos dois casos. Assim conclui-se que esta substituição parcial do  $\text{TiO}_2$  tradicional pelo nano  $\text{TiO}_2$  não afeta a dureza/rigidez da espuma, pelo menos nas quantidades em que foi utilizada. Os desvios

padrões apresentados na Figura 6. 8 são praticamente nulos, demonstrando que os resultados foram reprodutíveis e constantes nos três provetes testados para cada uma das tintas.

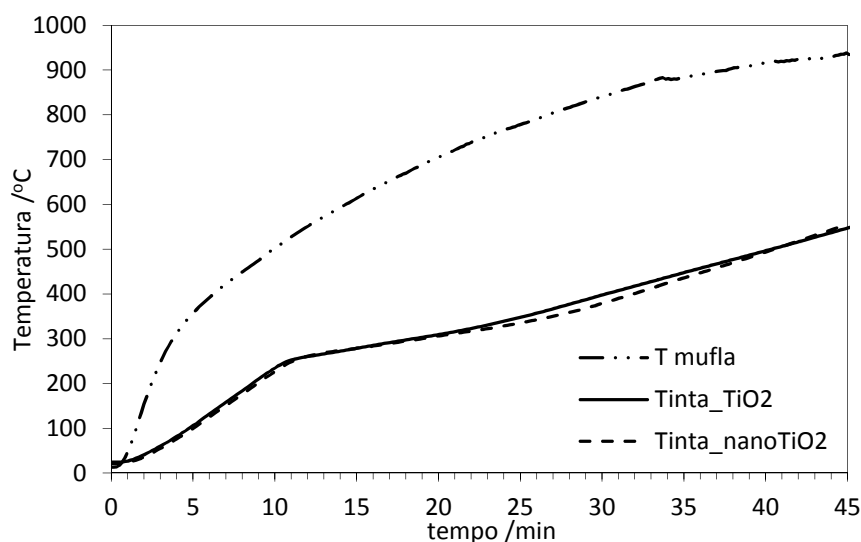


**Figura 6. 8** - Resultados do impacto causado por um corpo de 20 mg às estumas formadas pelas tintas TS-0 %, TS-0,5 %, TS-1 % e TS-2 %.

A Figura 6. 9 apresenta os resultados do teste de isolamento térmico efetuado a cada tinta. Em ambos os casos existe uma diminuição da taxa de aquecimento quando a temperatura dentro da estrutura de aço é de cerca de 200 °C, o que está associado ao desenvolvimento da intumescência. Acima dos 300 °C a Tinta\_TiO<sub>2</sub> começa a aquecer ligeiramente mais rápido que a Tinta\_nanoTiO<sub>2</sub>, isto porque a taxa de aquecimento da primeira tinta é mais elevada (Tabela 6. 4). No entanto, acima dos 350 °C a taxa de aquecimento da Tinta\_nanoTiO<sub>2</sub> tornou-se mais elevada, devido à formação de uma greta, e atingiu os 500 °C sensivelmente à mesma temperatura (Tabela 6. 5).

**Tabela 6. 4** - Taxa de aquecimento dos provetes durante o teste de RT.

Intervalo de temperaturas	Taxa de aquecimento	
	Tinta_TiO <sub>2</sub>	Tinta_nanoTiO <sub>2</sub>
25 – 250°C	22,5	22,7
250 – 350°C	6,9	6,3
350 – 450°C	10,0	11,1



**Figura 6. 9** - Curvas da análise de Resistência Térmica da Tinta\_TiO<sub>2</sub> e da Tinta\_nanoTiO<sub>2</sub>.

**Tabela 6. 5** - Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de resistência térmica.

Tinta	Tempo a 500 °C	Espessura (cm)	Dureza
Tinta_TiO2	40 min 24 s	2,0	Resistente
Tinta_nanoTiO2	40 min 30 s	4,8	Pouco resistente (greta sobre o termopar)

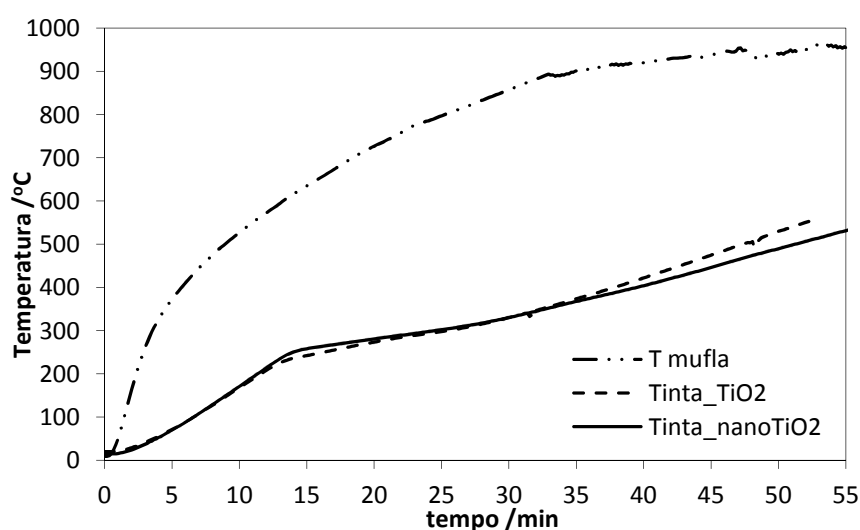
O principal problema que se encontrou no teste de isolamento térmico na mufla foi a formação de gretas/fissuras, como já se tinha referido no capítulo da nano-sílica. Com base neste conhecimento, prepararam-se novamente as estruturas metálicas com as tintas em estudo e repetiu-se o teste, mas agora protegendo todas as arestas dos provetes com placas de lã de vidro, pois eram as zonas mais sensíveis à formação de gretas e apenas se pretendia estudar a eficiência da espuma no isolamento térmico (Figura 6. 10).





**Figura 6. 10** – Imagem de um ensaio de isolamento térmico com as arestas do provete protegidas com lã de vidro.

A Figura 6. 11 apresenta os resultados do novo teste de isolamento térmico efetuado a cada tinta. Neste ensaio verificou-se que a tinta com nano  $\text{TiO}_2$  demorou cerca de quatro minutos mais do que a tinta com  $\text{TiO}_2$  para atingir os  $500^\circ\text{C}$ , demonstrando a maior eficácia da barreira formada pela espuma com nano- $\text{TiO}_2$ .



**Figura 6. 11** - Curvas da análise de Resistência Térmica da Tinta\_ $\text{TiO}_2$  e da Tinta\_nano $\text{TiO}_2$  dos provetes protegidos com lã de vidro.

Este resultado levou à execução de testes no forno da VB. Assim preparou-se um perfil IPE de 55 cm de altura pintado com um filme de cerca de  $750\text{--}800\ \mu\text{m}$  de espessura de Tinta\_nano $\text{TiO}_2$  e submeteu-se ao teste de resistência térmica. A Figura 6. 12 apresenta o perfil metálico após o ensaio e verifica-se que a espuma expandiu muito, o que originou a queda de alguma na parte mais exterior.

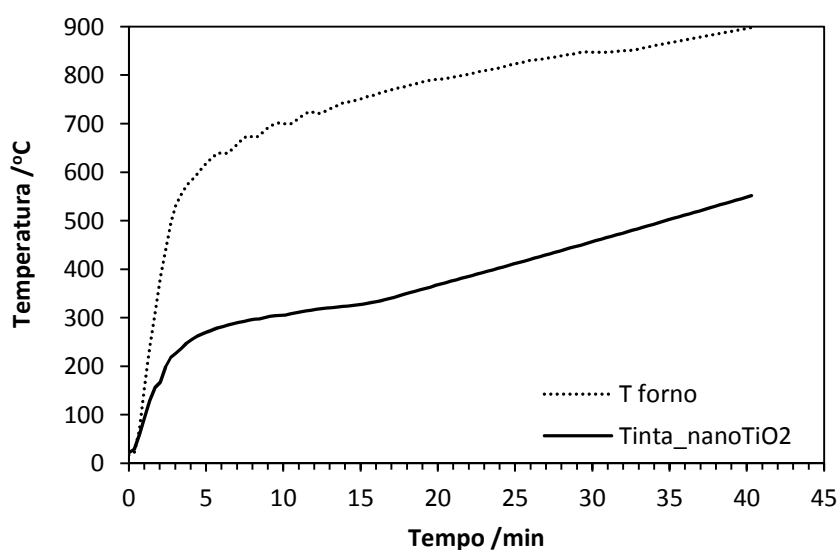


**Figura 6. 12** - Perfil metálico da tinta Tinta\_nanoTiO<sub>2</sub> após o teste de resistência térmica.

Na Tabela 6. 6 está descrito o tempo que a tinta demorou a atingir os 500 °C e os 550 °C (temperatura de colapso do aço). Além disso foi medida a espessura de intumescência criada e fez-se uma análise meramente qualitativa da dureza da espuma. O tempo obtido pela tinta com nano TiO<sub>2</sub>, quer para 500 °C quer para 550 °C, foi o melhor tempo obtido neste ensaio de caracterização para todas as tintas testadas até ao momento (Tabela 6. 6). A curva de isolamento térmico obtida está representada no gráfico da Figura 6. 13.

**Tabela 6. 6** - Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de resistência térmica.

Tinta	Tempo a 500 °C	Tempo a 550 °C	Espessura (cm)	Dureza
Tinta_nanoTiO2	34 min 42 s	40 min 08 s	5,5 (laterais) 10,5 (meio)	Esponjosa com a superfície frágil



**Figura 6. 13** - Curvas da análise de resistência térmica da Tinta\_nanoTiO<sub>2</sub>.

A substituição parcial do dióxido de titânio por nano  $\text{TiO}_2$  na formulação da tinta permite obter uma espuma que parece ter melhores resultados na proteção passiva contra o fogo, provavelmente devido a uma menor contração/decomposição a partir dos 500 °C, fruto da formação de uma maior quantidade de pirofosfato de titânio e maior efeito anti-oxidativo.

## 6.5. Conclusões

A curva termogravimétrica de uma mistura APP/ $\text{TiO}_2$  mostra uma perda de massa bastante inferior à prevista pela curva teórica, indicando que se formou um material cerâmico resistente a altas temperaturas, mais concretamente o pirofosfato de titânio. A diminuição da perda de massa com o aumento da percentagem de dióxido de titânio também confirma a formação deste material cerâmico. A otimização deste efeito pode contribuir para a melhoria do desempenho da barreira intumescente na fase de oxidação do produto carbonizado, minimizando a contração da espuma associada à oxidação do material carbonizado.

A incorporação de dióxido de titânio nanoparticulado permite obter um maior rendimento na formação de resíduo inorgânico termicamente estável, graças à maior área superficial disponível para reação com o APP. A substituição total do dióxido de titânio da formulação por nano  $\text{TiO}_2$  não é viável pois prejudica muito negativamente o crescimento da espuma. No entanto, uma substituição parcial permite obter um bom compromisso entre aumento da quantidade de produto inorgânico e desenvolvimento da intumescência.

A substituição parcial de  $\text{TiO}_2$ , numa formulação intumescente, por nano  $\text{TiO}_2$  conduziu a uma diminuição da perda de massa a 950 °C de aproximadamente 7 pontos percentuais, relativamente à formulação original. Esta substituição não afectou nem a espessura de intumescência a 550 °C, nem a sua resistência mecânica. O melhor desempenho de isolamento térmico dessa formulação foi observado em testes realizados na mufla, tendo a tinta com nano  $\text{TiO}_2$  apresentado um tempo de resistência ao fogo superior em cerca de 4 minutos ao da tinta com  $\text{TiO}_2$  tradicional.

A tinta com nano  $\text{TiO}_2$  foi testada no forno da Barnices Valentine, permitindo obter o melhor resultado na proteção passiva contra o fogo (quando comparada com todas as tintas testadas, inclusivé comerciais).

## Referências

- [1] J.L. Nogueira, Noções básicas de Tintas e Vernizes, ARCP - associação Rede Competência em Polimeros ed., 2008.
- [2] S. Duquesne, S. Bourbigot, Char Formation and Characterization, C. Wilkie, A. Morgan (Eds.) Fire Retardancy of Polymeric Materials, CRC Press, Boca Raton, 2009, 239-260.
- [3] Z. Wang, E. Han, F. Liu, W. Ke, Thermal Behavior of Nano-TiO<sub>2</sub> in Fire-Resistant Coating, 23 (2007) 547-550.
- [4] H. Horacek, Reactions of Stoichiometric Intumescent Paints, 113 (2009) 1745-1756.
- [5] E.D. Weil, Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art Review, Journal of Fire Sciences, 29 (2011) 259-296.
- [6] M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Delporte, C. Siat, Y. Le Tallec, New Intumescent Formulations of Fire-retardant Polypropylene—Discussion of the Free Radical Mechanism of the Formation of Carbonaceous Protective Material During the Thermo-oxidative Treatment of the Additives, Fire and Materials, 20 (1996) 191-203.
- [7] Z. Wang, E. Han, W. Ke, Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO<sub>2</sub> on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating, Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 1937-1947.
- [8] D.R. Baer, P.E. Burrows, A.a. El-Azab, Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology, Progress in Organic Coatings, 47 (2003) 342-356.
- [9] L. Chen, L. Song, P. Lv, G. Jie, Q. Tai, W. Xing, Y. Hu, A new intumescent flame retardant containing phosphorus and nitrogen: Preparation, thermal properties and application to UV curable coating, Progress in Organic Coatings, 70 (2011) 59-66.
- [10] A. Andersson, S. Lundmark, F.H.J. Maurer, Evaluation and Characterization of Ammoniumpolyphosphate – Pentaerythritol-Based Systems for Intumescent Coatings, Wiley InterScience, 104 (2007) 748-753.
- [11] B. Bodzay, K. Bocz, Z. Bárkai, G. Marosi, Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings, Polymer Degradation and Stability, 96 (2011) 355-362.





## **CAPÍTULO 7.**

---



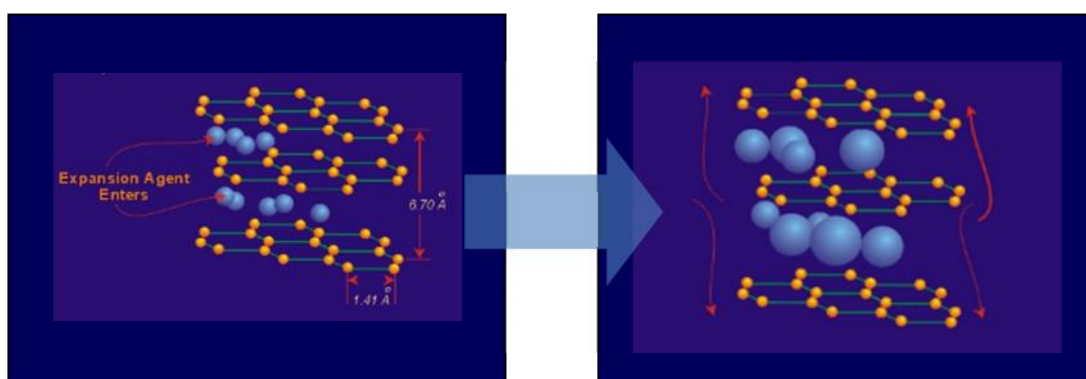


## 7 Desenvolvimento de novas formulações

### 7.1. Introdução

Este capítulo aborda todo o trabalho executado no âmbito do desenvolvimento da otimização/melhoramento de uma formulação intumescente. No sentido de melhorar a proteção ao fogo deste tipo de tintas foram testados novos materiais, como a grafite expansível, retardantes de chama, fibras de celulose, caulinos entre outros.

A grafite expansível (GE) foi testada no sentido de melhorar o desempenho de isolamento térmico da espuma intumescente, na sequência de outros estudos publicados na área de proteção ao fogo de materiais termoplásticos [1, 2]. A grafite expansível é composta por empilhamentos de folhas de átomos de carbono e apareceu na literatura em 1841 [3]. No fabrico da GE são inseridos entre as camadas de grafite produtos químicos, tais como ácido sulfúrico e outros agentes oxidantes. A grafite expansível utilizada neste estudo é um material formado por placas de grafeno ligadas por um agente intercalante, bissulfito/sulfato, que quando sujeito ao aumento de temperatura expande, ver Figura 7. 1. Quando exposta ao calor, a GE expande significativamente devido à exfoliação das folhas. A grafite expansível é um aditivo intumescente radicalmente diferente do sistema APP-PER-MEL, tendo sido utilizada em algumas aplicações de retardantes de chama e em revestimentos intumescentes convencionais [4-6].



**Figura 7. 1** – Imagem esquemática do comportamento da grafite expansível sujeita ao aumento de temperatura. (Imagem adaptada de [7])

Os retardantes de chama têm adquirido bastante importância no campo das tintas intumescentes. Estes materiais são uma substância, geralmente química, utilizada com o intuito de retardar a ignição, diminuir a velocidade de queima e a formação de fumo, sendo avaliados em testes sob condições controladas. Os retardantes de chama devem cumprir requisitos, tais como serem compatíveis com a mistura de matérias-primas e aditivos e não migrar para a superfície dos produtos acabados. Além disso, as propriedades mecânicas dos produtos finais não devem ser afetadas significativamente e, no caso de queima, devem formar pouco fumo e nenhum produto tóxico.

Weil, E. [8] descreveu retardantes de chama de revestimentos de gel, obtidos tipicamente a partir de resinas curáveis de poliéster insaturado e curadas no local.

O grupo de Chou et al. [9] estudou a viabilidade de um novo retardador de chama (pó de grafite mesofase, sericite ou mistura de pó grafite mesofase/sericite) sobre o revestimento intumescente retardante de fogo, demonstrando que diminuiu a carbonização da madeira após exposição ao fogo.

O produto designado ao longo do texto como retardante de chama é um bloqueador de chama comercial (amino-polifosfato polimérico) que funciona como um revestimento para numerosos substratos, proporcionando um nível elevado de proteção contra o fogo pela formação de uma espessa camada de isolamento de espuma de carbono intumescente quando exposto ao fogo, ajudando deste modo na proteção do substrato.

Outros materiais em estudo foram os caulinos. O caulino é um mineral composto por silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita, e apresenta características especiais que permitem a sua utilização na fabricação entre outros de papel, cerâmica e tintas. Weil E. [8], referiu o estudo de investigadores australianos com caulinos que demonstraram a formação de uma estrutura cerâmica mais resistente em materiais intumescentes.

É importante notar que este é um capítulo de desenvolvimento de formulações industriais. Assim por questões de confidencialidade e de forma a proteger os interesses da empresa, as formulações das tintas não serão divulgadas, assim como muitos dos materiais utilizados estarão codificados, sendo apresentada informação limitada a seu respeito. Com este capítulo pretende-se demonstrar o extenso estudo que foi desenvolvido no sentido de otimizar/melhorar a formulação e apresentar os importantes conhecimentos gerados sobre novos materiais existentes no mercado.

## 7.2. Materiais e métodos

### *Materiais e preparação da tinta intumescente*

Os materiais utilizados no fabrico das tintas intumescentes de base aquosa foram fornecidos pela CIN S.A.. As novas matérias-primas serão descritas ao longo do texto, caso seja possível facultar dados sobre as mesmas (devido a questões de sigilo). As tintas foram preparadas em laboratório, num dispersor com pá tipo cowles com rotações na gama de 850 a 1200 rpm. Os componentes das tintas foram adicionados sequencialmente de acordo com o procedimento descrito no texto ao longo do capítulo.

### *Métodos de caracterização*

Os métodos utilizados na caracterização das tintas foram descritos ao pormenor no capítulo 2 e 3, e são os seguintes: análise termogravimétrica, espessura de intumescência, resistência ao impacto, microscopia eletrónica de varrimento e isolamento térmico.

O teste de isolamento térmico pretende simular o que acontece nos incêndios em edifícios com estruturas metálicas. Como já foi referido, as tintas foram testadas na mufla e posteriormente no forno da Barnices Valentine. Neste capítulo é descrito o desenvolvimento de formulações desde o início do projeto. Anteriormente foi também testado um outro forno do Instituto Politécnico de Bragança (do grupo de investigação dos professores L. Mesquita e P. Piloto) com 3 queimadores de gás e termopares de placas para medição da temperatura no seu interior e placas de aço pousadas horizontalmente (procedimento descrito no ponto 7.3.2.1.). O teste obedeceu, do mesmo modo que os testes executados no forno da BV, à curva de aquecimento padrão (ISO 834) especificada segundo a norma espanhola UNE 23820:1997EX, atualmente obsoleta e substituída pela EN 13381-8, e calculada de acordo com a equação (1) (descrita de seguida, mas já referida anteriormente):

$$T = 345 \times \log(8t + 1) + T_0 \quad (1)$$

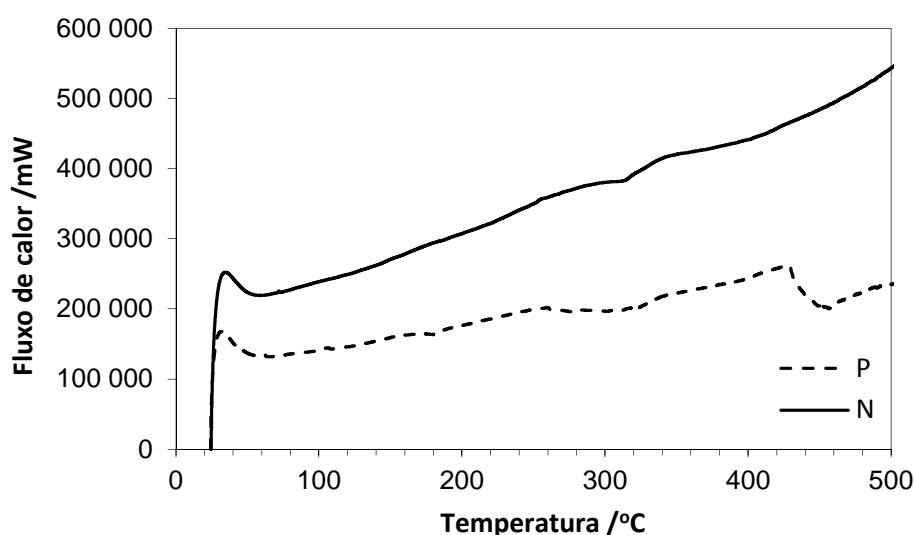
Os restantes testes já foram descritos anteriormente e apenas alguns pormenores mais relevantes serão referidos ao longo do texto e não neste ponto.

### 7.2.1. Análise das formulações comerciais

O estudo procurou inicialmente comparar o desempenho de uma formulação de referência típica (tinta P) com produtos equivalentes existentes no mercado (tinta N e tinta C).

As tintas foram caracterizadas utilizando os métodos descritos no capítulo 3 e 5: calorimetria diferencial de varrimento, análises termogravimétricas, isolamento térmico, resistência ao impacto, medição de espessura de intumescência e microscopia eletrónica de varrimento.

O DSC, como já foi referido, é uma técnica calorimétrica que permite analisar entalpias de reação ou de mudanças de fase. No gráfico da Figura 7. 2 são apresentadas as curvas para as tintas P e N em análise.

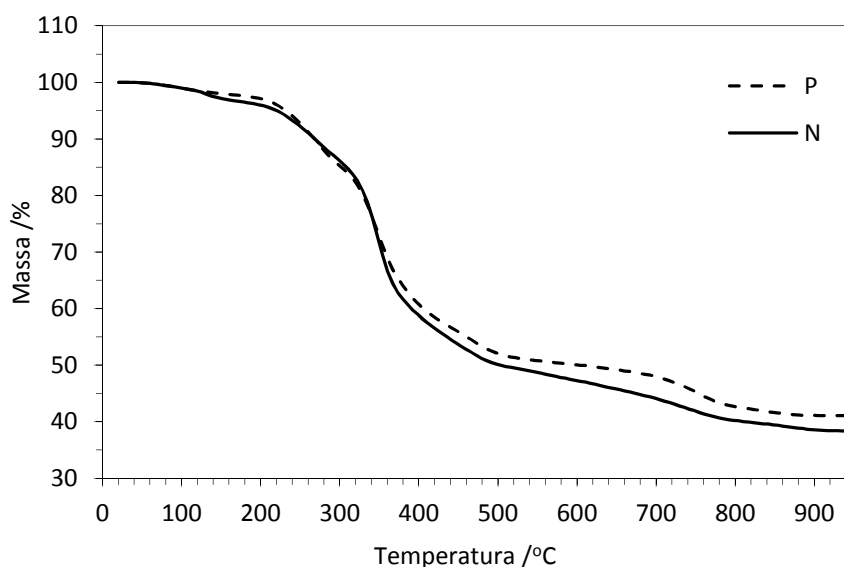


**Figura 7. 2** - Curvas da análise calorimétrica (DSC) das tintas P e N, em atmosfera de azoto.

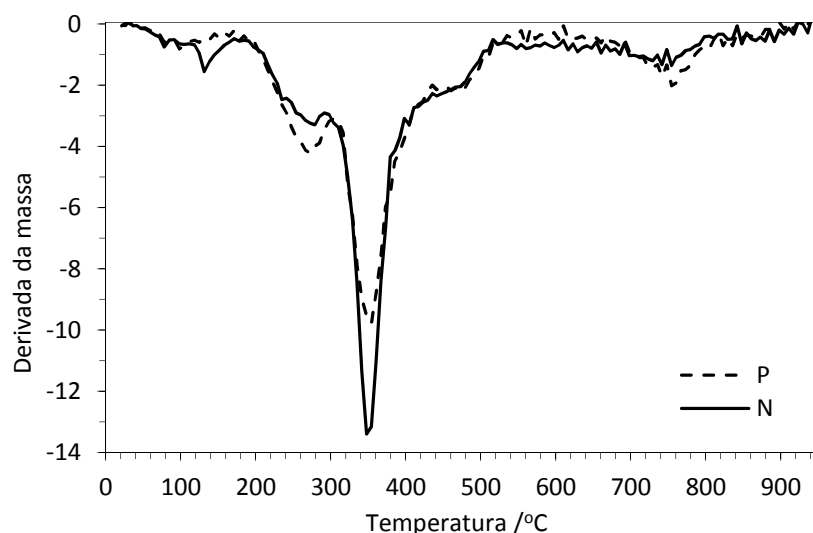
Analisando o gráfico da curva de análise calorimétrica feita em DSC da tinta P identifica-se aos 170 °C, aproximadamente, um ligeiro pico endotérmico que deve corresponder à fusão do APP e à transformação da estrutura cristalina do PER. A partir dos 250 °C identifica-se outro pico que deverá corresponder à degradação térmica do polímero que parece começar mais cedo do que na tinta N. No entanto nada se pode concluir sobre a tinta N, pois a curva de análise calorimétrica tem pouca definição. Para melhorar este aspeto a quantidade de tinta teria de ser aumentada, mas tal não é possível porque se trata de um sistema intumescente e havendo expansão do material, pode ocorrer uma danificação irreversível do equipamento.

O TGA, como foi referido anteriormente, é um equipamento que permite analisar a variação da massa com o aumento da temperatura. A análise é baseada no elevado grau de exatidão da medição da massa e temperatura. Na Figura 7. 3, são apresentadas as curvas para as tintas P e N avaliadas em ar reconstituído K. Analisando a Figura 7. 3 identificam-se as reações e mudanças de fase através da análise da perda de massa em função da temperatura, verificando-se que existem quatro patamares onde ocorre uma perda de massa significativa. De modo a observar melhor a intensidade das mudanças provocadas pelo aumento da temperatura traçou-se o gráfico da derivada, Figura 7. 4. Analisando a Figura 7. 4, verifica-se que na tinta P (sistema reacional conhecido) a partir dos 200 °C começa a fusão do PER e reação com o APP. De seguida, a cerca de 300 °C ocorre a degradação do polímero, formação da camada carbonosa e decomposição da melamina. Próximo dos 450 °C dá-se a cisão das cadeias do polieno da espuma carbonosa e a formação do pirofosfato de titânio. Por fim, a partir dos 700 °C ocorre a degradação do resíduo carbonoso.

O sistema da tinta N parece ser idêntico ao da tinta P.



**Figura 7. 3** – Curvas das análises realizadas em TGA às tintas P e N.



**Figura 7. 4** – Curvas das derivadas das análises realizadas em TGA às tintas P e N.

O teste de isolamento térmico pretende simular o que acontece nos incêndios em edifícios com estruturas metálicas, como foi explicado anteriormente. Neste sentido, inicialmente testaram-se 3 diferentes equipamentos e métodos para o teste de isolamento térmico e avaliaram-se as formulações em estudo.

Foram realizados ensaios de queima das tintas N e P no forno do Instituto Politécnico de Bragança – IPB. Este forno tem 3 queimadores de gás e termopares de placas que permitem medir a temperatura no interior do forno. O teste consiste em colocar provetes metálicos 100x100x4 mm, pintados com 1 mm de filme de tinta seca (Figura 7. 5), no interior de um forno (Figura 7. 6) onde a temperatura atinge os 1000 °C. Este teste avalia o perfil de temperatura na superfície do material revestido e verifica se a tinta protege a estrutura metálica.

Para medir a temperatura no provete de aço foram soldados termopares tipo K na face superior que foi pintada posteriormente.

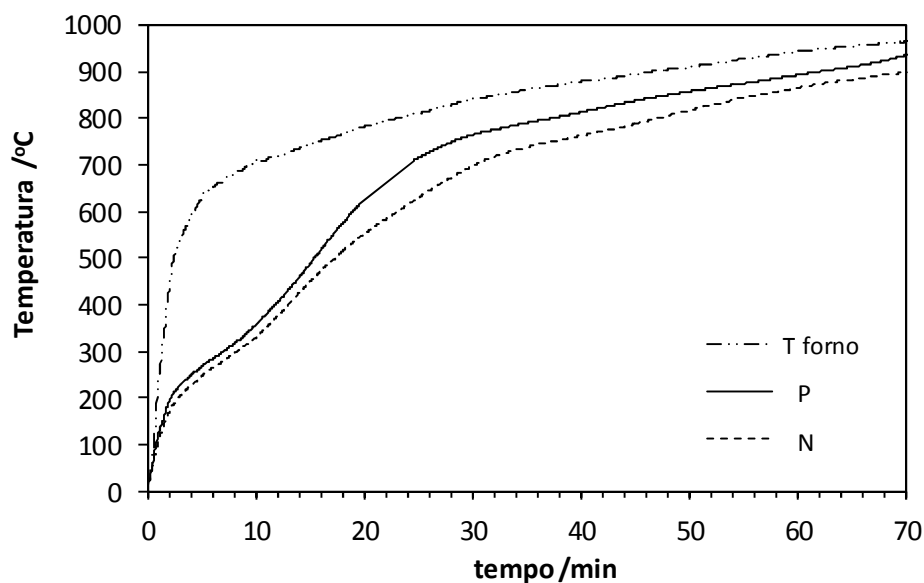


**Figura 7. 5** – Provette de aço, com os termopares soldados, pintado com uma tinta intumescente.



**Figura 7. 6** – Imagem do forno (exterior e interior).

Na Figura 7. 7 são apresentadas as curvas de isolamento térmico para as tintas em análise e a curva de temperatura no interior do forno. Os resultados da Figura 7. 7 permitem constatar que a 500 °C (temperatura de colapso do aço), a tinta N tem um comportamento ligeiramente melhor do que a P, uma vez que demora cerca de 3 minutos mais a atingir o mesmo valor de temperatura.



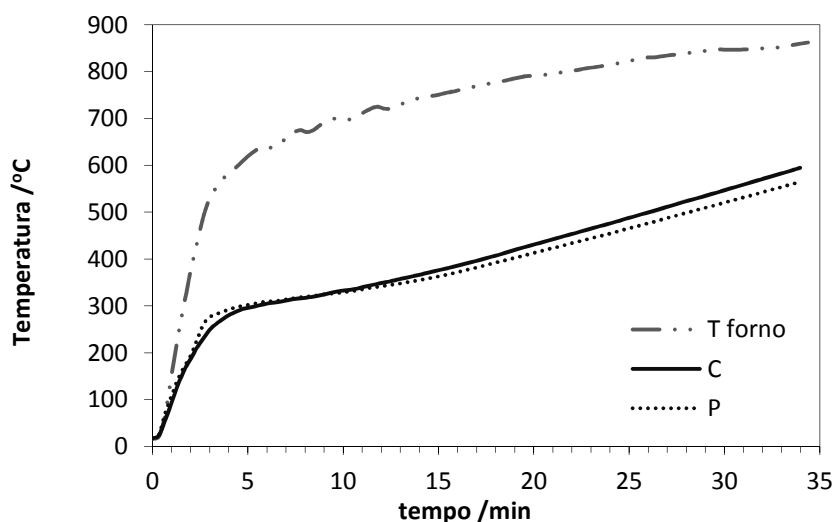
**Figura 7. 7** – Curvas da análise de isolamento térmico das tintas P e N.

Foram também realizados ensaios de queima no forno da empresa Barnices Valentine. Este forno tem 3 queimadores de gás e dois termopares de placas que permitem medir a temperatura no interior do forno. Os perfis metálicos utilizados foram vigas de 55 cm de altura do perfil UPN, sendo o controlo de temperatura feito com 2 termopares de bainha

introduzidos no topo das vigas e 2 termopares a metade da altura. Estas zonas são as escolhidas pois são as que podem ser mais afetadas pelas correntes convectivas no interior do forno.

Foram realizados ensaios de queima das tintas P e C (tinta intumescente, de base aquosa, de referência no mercado espanhol). O filme de tinta aplicado tinha aproximadamente 750  $\mu\text{m}$ .

A tinta P demorou 28 minutos e 8 segundos a atingir os 500 °C e a tinta C demorou 26 minutos e 6 segundos (estes valores podem ser observados através da Figura 7. 8).



**Figura 7. 8** – Curvas da análise de isolamento térmico das tintas P e C.

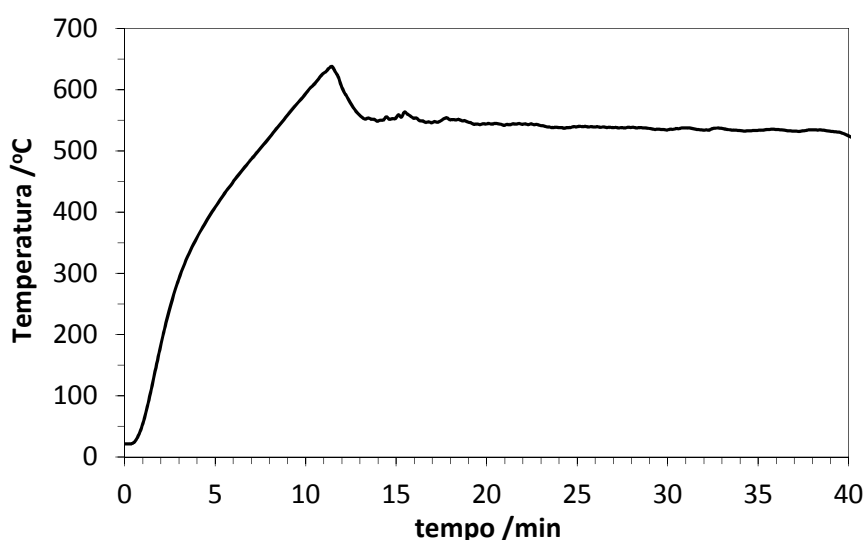
Na Figura 7. 9 é apresentado o aspeto das vigas com as tintas C e P. A tinta C, situada à esquerda, formou uma greta durante o ensaio o que pode ter prejudicado a proteção do aço e por isso favorecer o aumento mais rápido da temperatura.



**Figura 7. 9** – Perfis metálicos das tintas C (à esquerda) e P (à direita), após o teste de isolamento térmico.



Sabe-se que um dos fatores que afeta a isolamento térmico é o bom desenvolvimento da espuma intumescente. Isto é, a espuma funciona como uma barreira entre o fogo e a superfície do revestimento a proteger, logo quanto maior e mais uniforme/consistente for o desenvolvimento da espuma carbonosa, melhor será a proteção. O teste de medição de espessura de intumescência, descrito anteriormente, consiste em pintar provetes metálicos com 1 mm de espessura de filme seco, que são colocados na mufla com a rampa de temperatura descrita na Figura 7. 10.


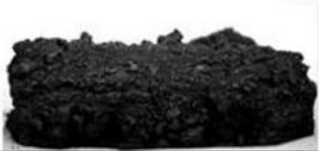




**Figura 7. 10** – Curva de aquecimento no interior da mufla.

É nesta etapa que se forma a espuma carbonosa que será depois medida. As espumas de todas as tintas P e N estão apresentadas na Tabela 7. 1. Analisando os valores de espessura da espuma verificamos que a tinta N se desenvolve quase o dobro da P.

O teste de resistência ao impacto foi implementado para determinar a resistência mecânica da espuma intumescente. Neste teste, como já foi referido no capítulo 5, são utilizados os provetes com as espumas em que foram medidas as espessuras de intumescência.

**Tabela 7. 1** – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
P	2,12		
N	4,01		

Na Tabela 7. 2 estão apresentados os valores de profundidade para as tintas em estudo, verificando-se que a tinta mais resistente é a P.

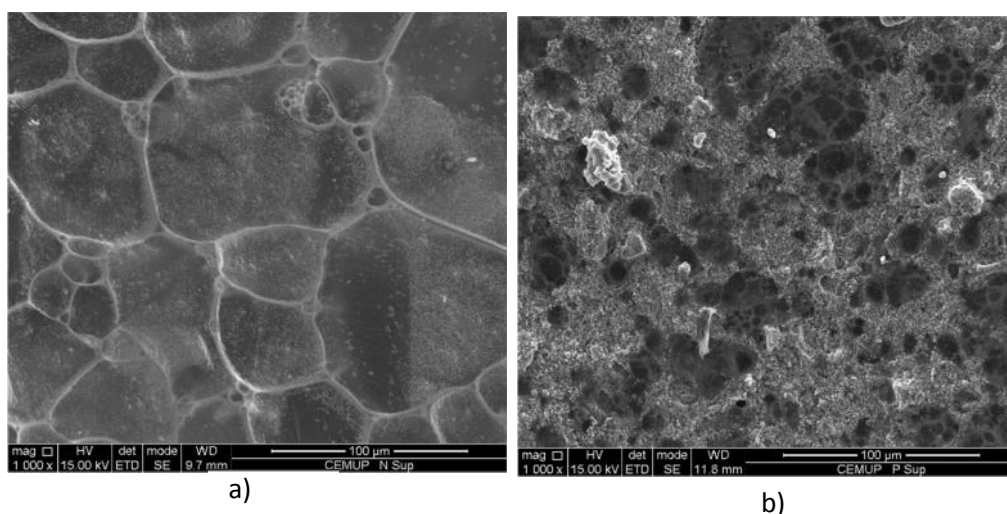
**Tabela 7. 2** – Dados obtidos no teste de resistência ao impacto.

Tinta	Profundidade (cm)	m impacto (g)
P	0,2	20
N	1,9	
P	1,6	50
N	4	

Se compararmos a profundidade causada pelo impacto do corpo com 50 g, com a altura da espuma carbonosa formada, observamos no caso da tinta P, cuja expansão foi apenas de 2,12 cm, que a camada de proteção após o impacto terá uma barreira de apenas 0,5 cm.

No caso da tinta N, sabe-se que a expansão foi de 4,01 cm mas a tinta mostrou-se pouco resistente ao impacto, ficando praticamente sem barreira de proteção (0,01 cm) no caso do choque com uma massa de impacto de 50 g.

No intuito de visualizar as microcélulas/alvéolos formadas pela libertação do gás da melamina durante a expansão da espuma carbonosa fizeram-se análises de microscopia eletrónica de varrimento, SEM, representadas na Figura 7. 11. As tintas N e P foram caracterizadas por este teste de forma a entender a diferente expansão da espuma intumescente formada por cada uma delas. Os alvéolos formados na tinta N, Figura 7. 11 a), têm uma dimensão bastante superior aos formados na tinta P, Figura 7. 11 b). Estes resultados estão de acordo com o teste de espessura de intumescência, onde se verificou que a tinta N expandiu mais do que a tinta P, originando alvéolos de maiores dimensões.



**Figura 7. 11** – Imagem de SEM do interior das espumas carbonosas formadas pelas tintas a) N e b) P. (ampliação 1 000X)

## 7.2.2. Desenvolvimento de novas formulações

### 7.2.2.1. Formulações preliminares

Com os conhecimentos obtidos acerca do comportamento reacional das tintas intumescentes e sobre os seus testes de caracterização prepararam-se quatro formulações: a PD, a PDS, a G3 e a G4.

A tinta PD é uma tinta equivalente à tinta padrão em que apenas se fez uma substituição de resina por outra com uma formulação conhecida, VD.

A resina usada na tinta PD é da mesma natureza química que a utilizada na tinta P. A principal diferença reside no facto da degradação do polímero na resina VA começar mais cedo,

próximo dos 250 °C, enquanto no caso da resina VD a degradação do polímero ocorre em simultâneo com a libertação dos gases da melamina, aproximadamente aos 300 °C. O estudo das diferenças entre estas duas resinas foi explicado ao pormenor no capítulo 3.

A tinta PDS é equivalente à PD, no entanto nesta formulação introduziu-se o aditivo de nano-sílica Sil-1, descrito no capítulo 2 (secção 2.3.2.1.), pelo método de adição pós-síntese.

As tintas G3 e G4 são equivalentes à PD, tendo apenas sido acrescentadas diferentes percentagens de grafite expansível, 1 e 5 % respetivamente

As tintas PD, PDS, G3 e G4 foram submetidas a alguns dos testes de caracterização descritos do capítulo 3 e no ponto 7.3.1. de forma a comprovar, no caso da tinta PD, que a alteração da resina VA pela VD favorece uma melhor expansão da espuma intumescente e no caso da tinta PDS, que a adição do aditivo de nano-sílica Sil-1 aumenta a resistência mecânica da mesma. Relativamente às tintas G3 e G4, pretende-se analisar a influência destas cargas de expansão no desenvolvimento da intumescência e consequentemente no efeito de isolamento térmico.



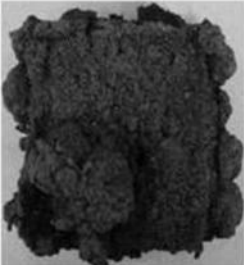

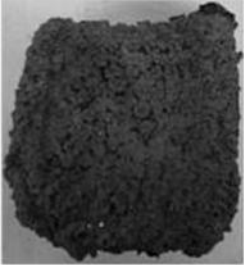

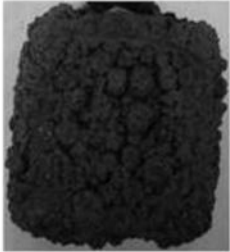
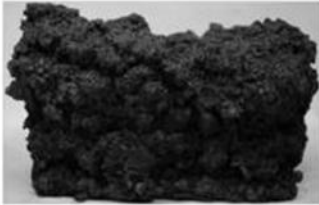


Inicialmente procedeu-se à avaliação segundo o teste de medição de espessura. Os provetes pintados com um filme de espessura de 1 mm foram submetidos à temperatura de 500 °C e avaliados. Os resultados estão expostos na Tabela 7. 3.

Analisando os resultados obtidos conclui-se que a substituição da resina VA pela resina VD aumenta muito a expansão da tinta, pois a tinta P tinha uma altura de 2,12 cm, bastante inferior ao da PD que media 6,77 cm.

A adição do aditivo de Sil-1 à tinta PD, versão da tinta PDS, prejudica o desenvolvimento da espuma que atingiu uma espessura menor (4,97 cm). Ainda assim, a espessura da tinta PDS é superior ao da tinta P.

A adição de 1 % (m/m) de grafite não altera significativamente o desenvolvimento da espuma, no entanto, quando se adiciona 5 % (m/m) aumenta um pouco a espessura da intumescência, mas de forma muito pouco uniforme.

**Tabela 7. 3** – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.

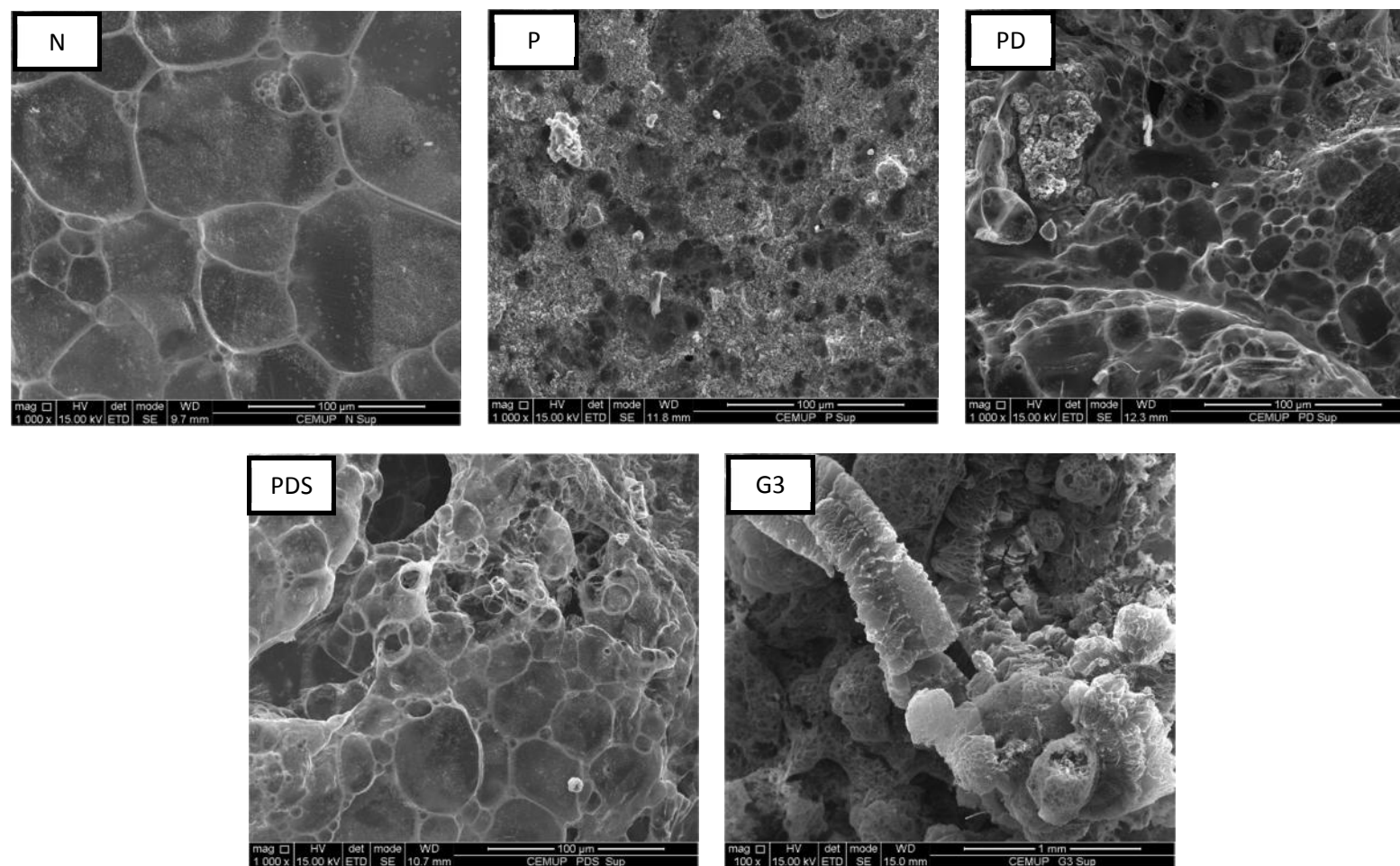
Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
P	2,12		
N	4,01		
PD	6,77		
PDS	4,97		
G3	6,47		

No sentido de avaliar as diferenças de espessuras das espumas carbonosas formadas pelas diferentes tintas recorreu-se a análises SEM para examinar as micro-células criadas durante a libertação do agente expensor. Na Figura 7. 12 são visíveis as imagens obtidas para as tintas N, P, PD, PDS e G3.

Comparando as micro-células formadas nas tintas PD e PDS com as da tinta P observa-se que os alvéolos formados tem dimensões superiores; isto acontece, como foi referido no capítulo 3, porque a rigidez do ligante utilizado nas tintas PD e PDS é inferior, à temperatura em causa, à do utilizado na tinta P, o que é favorável à expansão dos alvéolos durante a libertação dos gases.

Por outro lado, nada se pode concluir neste aspeto relativamente à tinta N, apenas se verificou que os alvéolos têm maiores dimensões do que no caso da tinta PD, apesar de nesta ter havido uma maior expansão da espuma intumescente formada. Isto pode acontecer devido à viscosidade ser mais elevada, levando à acumulação de gases e formando micro-células maiores.

A análise da tinta G3 não foi muito conclusiva, uma vez que as estruturas tubulares correspondentes à grafite dificultavam a visão dos alvéolos formados. Esta imagem mostra o crescimento da grafite expansível.



**Figura 7. 12** – Imagens de SEM do interior das espumas carbonosas formadas pela tintas N, P, PD, PDS (ampliação 100 000X) e G3 (ampliação 100X).

O ensaio de resistência ao impacto (RI) foi executado para as tintas PD, PDS, G3 e G4 de acordo com o procedimento descrito no capítulo 5. Os resultados são apresentados na Tabela 7. 4.

**Tabela 7. 4** – Valores de medições das profundidades causados pela força de impacto.

Placa	Profundidade (cm)	massa impacto (g)
P	0,2	20
N	1,9	
PD	1,1	
PDS	0,6	
G3	1,2	
G4	1,6	
P	1,6	50
N	4	
PD	2,9	
PDS	2	
G3	2,4	
G4	Destruiu-se	

Avaliando os resultados obtidos verifica-se que há um aumento da resistência ao impacto provocado pela incorporação do aditivo de nano-sílica Sil-1.

A tinta PD quando submetida ao impacto de 50 g apresentou uma profundidade de 2,9 cm, enquanto que a tinta PDS apresentou apenas 2 cm, o que permite concluir que a incorporação da dispersão de nano-sílica reforça a estrutura da espuma carbonosa.

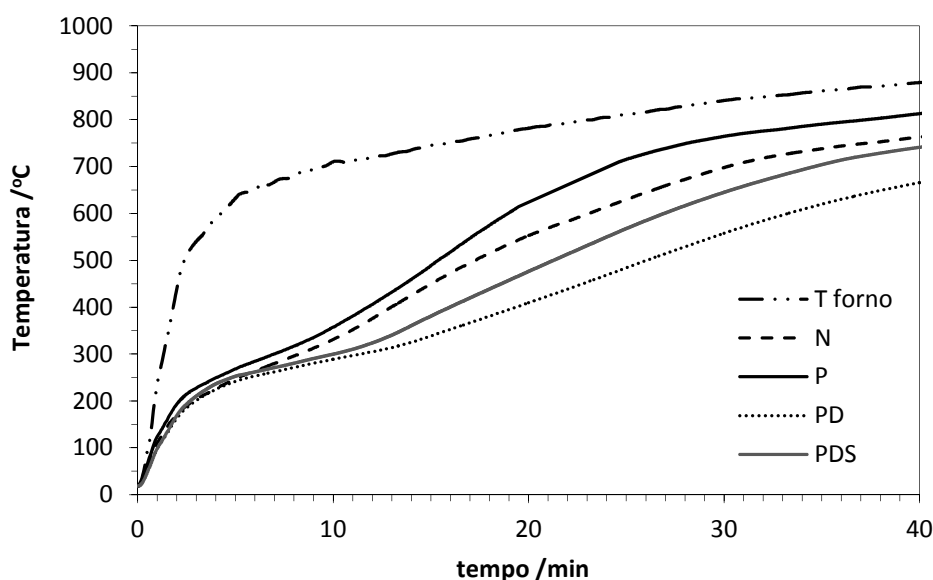
A tinta G4, que incorpora 5 % de grafite expansível, no teste de RI com o corpo de 50 g não resistiu e ficou destruída. Isto mostra que a adição de grafite nesta percentagem aumenta ligeiramente a expansão no entanto torna a espuma menos uniforme e mais frágil.

Comparando estes resultados com os da tinta P, verifica-se que esta tem um melhor comportamento neste teste. No entanto, é necessário ter em conta que a espessura de espuma formada para esta tinta é muito baixa (2,12 cm) o que torna a espuma mais uniforme, mas constitui menor barreira ao fogo.

O teste de isolamento térmico (IT) executado no forno do IPB, referido anteriormente, foi realizado também para a tinta PD e comparado com os resultados das tintas P e N. Concluiu-se que esta teve um comportamento bastante melhor do que a tinta P e a tinta N. Na Figura 7. 13



verificamos que existe, a 500 °C, uma diferença de 12 minutos entre a tinta P e a tinta PD. A tinta PDS também demonstrou um comportamento bastante melhor do que a tinta P e até do que a tinta N; no entanto foi inferior ao da tinta PD, devido à menor espessura da espuma. No sentido de avaliar o comportamento da tinta após aplicação em superfícies verticais, foram efetuados testes no forno da BV.



**Figura 7. 13** – Curvas da análise de isolamento térmico das tintas P, N, PD e PDS.

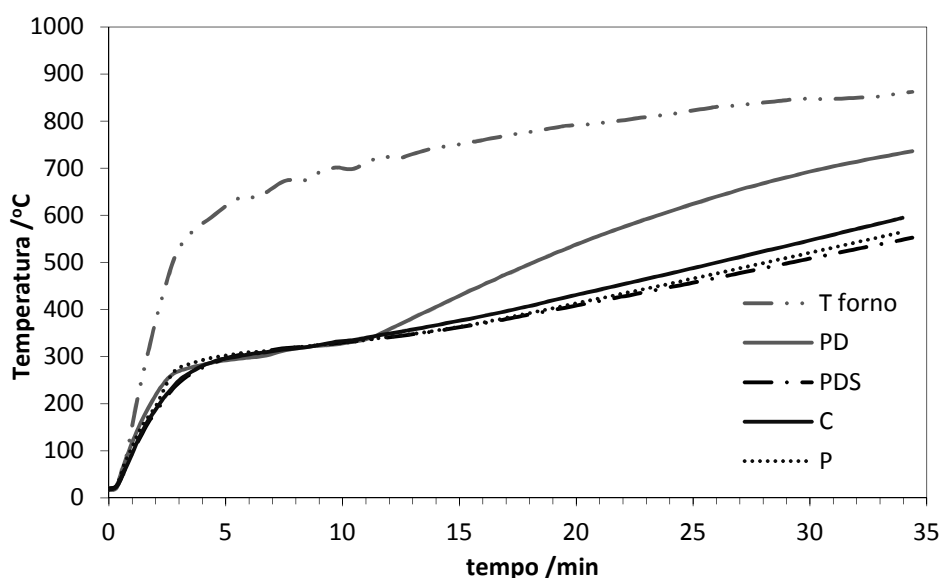
Assim, no forno da BV foram testadas, além das tintas P e C, as tintas PD e PDS, em vigas de 55 cm de altura pintadas com uma película de cerca de 750 µm de espessura. É importante referir que esta espessura de tinta é normalmente utilizada para ensaios de resistência ao fogo de 30 minutos, ou seja, para uma tinta com especificação R30. Na Tabela 7. 5 estão descritos o tempo que cada uma das tintas demorou a atingir os 500 °C (temperatura de colapso do aço) e os 550 °C. Além disso foi medida a espessura de intumescência criada e fez-se uma análise meramente qualitativa de dureza da espuma.

Os tempos obtidos pela tinta PDS, quer para 500 °C quer para 550 °C, foram melhores do que qualquer uma das outras tintas, este resultado é visível na Tabela 7. 5 e na Figura 7. 14.

**Tabela 7. 5** – Valores de medições dos tempos e caracterização do teste de isolamento térmico.

Tinta	UPN 800 $\mu\text{m}$ 500 °C	UPN 800 $\mu\text{m}$ 550 °C	Espessura	Dureza
P	28 min 08 s	32 min 41 s	2-3	média
C	26 min 06 s	30 min 14 s	4-5	média
PD	18 min 11 s	20 min 39 s	9	muito frágil
PDS	29 min 10 s	34 min 10 s	5	muito resistente

Comparando os resultados da tinta PDS com os da tinta P nota-se que a diferença de tempos não foi muito significativa (1 minuto e 2 segundos para os 500 °C), o que pode ter sido originado pela formação de uma greta numa das laterais do perfil UPN (Figura 7. 15). O teste qualitativo de medição da dureza das espumas considerou que a PDS é bastante mais resistente do que a tinta P, que tem uma resistência média.

**Figura 7. 14** – Curvas da análise de isolamento térmico das tintas P, C, PD e PDS.

Na avaliação do isolamento térmico destas espumas, é importante notar que a tinta PDS apesar de ter apresentado uma greta lateral foi a tinta que teve o melhor desempenho, superando as tintas comerciais P e C, conforme o esperado. Apesar de no teste no forno do IPB a tinta PD ser melhor do que a PDS, neste forno verificou-se numa viga que a introdução da nano-sílica provocou um aumento de isolamento térmico apesar de causar uma menor

expansão da espuma. Esta diminuição da expansão acabou por beneficiar a barreira térmica pois diminuiu o tamanho da greta formada, o que fez com que a proteção do aço fosse eficiente durante mais tempo ao contrário da tinta PD.



**Figura 7. 15** – Perfil metálico da tinta PDS após o teste de isolamento térmico.

Por outro lado, a tinta PD teve um fraco comportamento no teste de isolamento térmico. Analisando a Figura 7. 14, vê-se que a partir dos 350 °C a temperatura começou a aumentar muito rapidamente. Nesta altura a intumescência já se tinha desenvolvido, mas como a resina aumenta significativamente a expansão desta espuma e a estabilidade mecânica da mesma não é muito elevada (sendo uma espuma de muito frágil dureza – Tabela 7. 5) houve rutura da espuma carbonosa (Figura 7. 16) que deixou de ser eficiente na proteção ao fogo.



**Figura 7. 16** – Perfil metálico da tinta PD após o teste de isolamento térmico.

Comparando a PDS com a PD, nota-se que a nano-sílica Sil-1 bem dispersa na tinta teve o efeito esperado; aumentou a resistência mecânica da espuma carbonosa formada mantendo-a consistente sob a forma de barreira ao fogo.

A resina VD é importante neste sistema porque aumenta bastante a espessura da espuma carbonosa formada, no entanto, só atua convenientemente quando conjugada com materiais que lhe confirmam maior resistência mecânica, como é o caso da nano-sílica, que prejudica ligeiramente o desenvolvimento da intumescência mas torna a espuma muito resistente.

Avaliando os resultados obtidos para todos os testes de caracterização, conclui-se que a incorporação de um aditivo com nano-sílica Sil-1 devidamente desagregada aumenta a resistência mecânica da espuma, com um impacto positivo no isolamento térmico do substrato metálico.

A substituição da resina VA pela VD possibilita o desenvolvimento de espessuras de espumas carbonosas com maiores dimensões.

A conjugação da alteração da resina com a adição de nano-sílica Sil-1 na tinta padrão (P) – Tinta PDS - permite obter uma espuma que parece ter melhores resultados na proteção passiva contra o fogo. Porém, é necessário fazer uma otimização dos componentes principais da tinta de forma a minimizar a formação de gretas.

#### **7.2.2.2. Otimização da formulação por planeamento de experiências**

Os resultados obtidos demonstraram a importância da realização de um planeamento de experiências de forma a compreender o efeito causado por cada componente em diferentes quantidades. Segundo o método estatístico do desenho factorial  $2^f$ , foi efetuado um planeamento de experiências que visa o estudo do efeito dos principais componentes da tinta intumescente: Dióxido de titânio, MEL, resina, PER, APP, fibra de vidro (FV) e nano-sílica Sil-1.

Foi estudado o efeito das percentagens mínimas e máximas desses componentes (Tabela 7. 6) em oito formulações (identificadas com os números de V1 a v8) de acordo com o planeamento de experiências, caracterizadas através dos testes de:

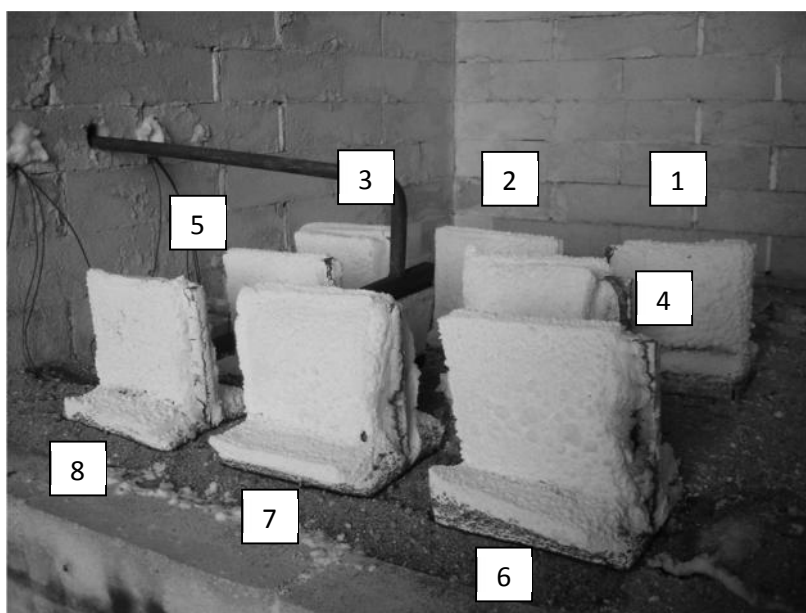
- Isolamento térmico;
- Espessura de intumescência;
- Resistência ao impacto.

**Tabela 7. 6** – Formulações das tintas estudadas no desenho de experiências com base nos valores mínimos (mín.) e máximos (máx.) utilizados.

Tinta	TiO <sub>2</sub>	MEL	Resina	PER	APP	FV	Sil-1
V1	mín.	mín.	mín.	máx.	máx.	máx.	mín.
V2	máx.	mín.	mín.	mín.	mín.	máx.	máx.
V3	mín.	máx.	mín.	mín.	máx.	mín.	máx.
V4	máx.	máx.	mín.	máx.	mín.	mín.	mín.
V5	mín.	mín.	máx.	máx.	mín.	mín.	máx.
V6	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	mín.
V7	mín.	máx.	máx.	mín.	mín.	máx.	mín.
V8	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.	máx.

O teste de isolamento térmico foi efetuado colocando oito perfis metálicos em forma de T, pintados com as formulações resultantes do método estatístico do desenho de experiências, no interior do forno da BV de acordo com a Figura 7. 17. As estruturas foram pintadas com uma espessura média de 750-800 µm.

Os perfis de temperatura em forma de “T” são utilizados neste forno quando se fazem séries de ensaios de formulações determinadas no programa do desenho de experiências para otimização de uma formulação. Isto porque permite analisar vários ensaios em simultâneo. Apenas se testam nas vigas de 55 cm os melhores resultados uma vez que o tempo de preparação e os custos associados a estas são mais elevados.



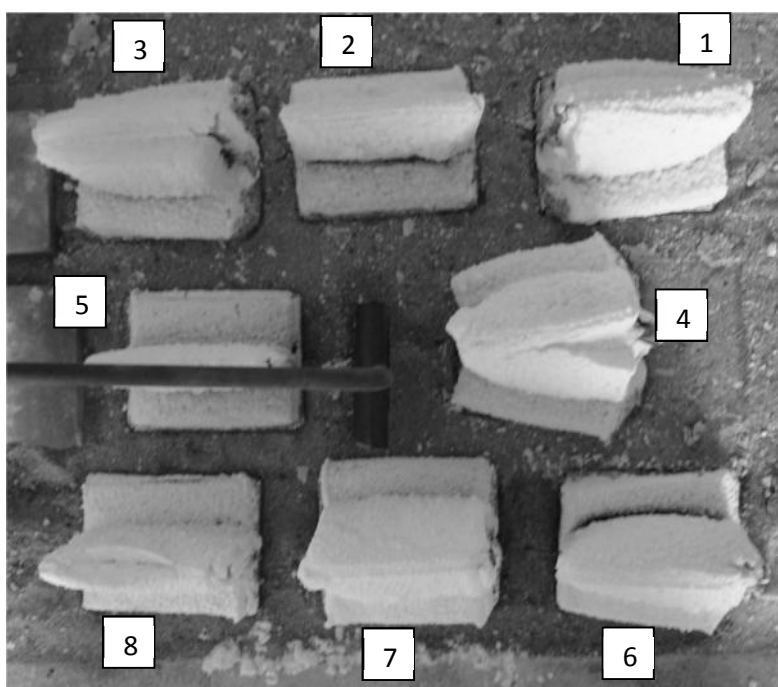
**Figura 7. 17** – Imagem do interior do forno.

As tintas foram sujeitas à curva padrão de aumento de temperatura e na Tabela 7. 7 são apresentados os tempos de resistência ao fogo para cada uma delas.

**Tabela 7. 7** – Tempos obtidos no teste de isolamento térmico.

<b>Tinta</b>	<b>Tempo a 500 °C</b>	<b>Tempo a 550 °C</b>
V1	25 min 54 s	30 min 10 s
V2	22 min 36 s	26 min 39 s
V3	21 min 55 s	26 min 08 s
V4	32 min 30 s	37 min 40 s
V5	21 min 07 s	24 min 54 s
V6	30 min 20 s	35 min 27 s
V7	25 min 10 s	29 min 52 s
V8	22 min 06 s	26 min 31 s

Observando os resultados verifica-se que as tintas V4 e V6 têm um comportamento superior a nível de tempo, mas é necessário analisar também a nível de aspeto. A Figura 7. 18 representa uma vista superior do forno.



**Figura 7. 18** – Imagem da vista superior no interior do forno.

Os “T`s” foram retirados do interior do forno e fez-se uma avaliação/caracterização da espuma carbonosa a nível de espessura, dureza, aspeto e de arestas visíveis (devido à existência de gretas) que é apresentada na Tabela 7. 8. Após uma avaliação conjunta dos parâmetros descritos na Tabela 7. 8, conclui-se que as tintas V4 e V6 foram as que apresentaram melhor comportamento, pois são bastantes rígidas/duras mas além disso, expandem bem. Relativamente aos tempos de isolamento térmico, estas duas formulações foram as que demonstraram melhor desempenho, obtendo os melhores tempos (32 min 30 s e 30 min 20 s, respetivamente).

**Tabela 7. 8** – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, dureza, aspeto e arestas fissuradas.

Tinta	Espessura	Dureza	Aspeto	Arestas
V1	2,5	Frágil	1º	1
V2	0,9	Dura	6º	0
V3	2	Frágil	4º	3
V4	3	Dura (1º)	5º	2
V5	0,8	Pouco Dura	8º	1,5
V6	2	Dura (2º)	3º	1
V7	2,8	Frágil	2º	2
V8	1,5	Frágil	7º	4

Para a otimização da tinta segundo o desenho de experiências, além destes testes foram tidos em conta os testes de resistência ao impacto e medição de espessura da espuma carbonosa formada, quando sujeita à temperatura de 500 °C na mufla (FEUP). Os resultados são apresentados na Tabela 7. 9; atendendo à espessura verifica-se que a tinta que expandiu mais foi a V3 e menos a V2. Por outro lado, para determinar a penetração no teste de resistência ao impacto tiveram de se analisar as espumas mais resistentes, ou seja, as que quando sujeitas a um impacto de um corpo com massa de 50 g não diminuíssem muito a espessura da espuma que funciona como barreira de proteção. Para a implementação dos resultados na otimização do desenho de experiências, calculou-se 5 (valor arbitrário) menos o  $\Delta h$  (penetração), verificando-se que a tinta mais resistente era a V2 e a menos a V7.

**Tabela 7. 9** – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura e resistência ao impacto (massa de impacto 50g).

<b>Tinta</b>	<b>Espessura (cm)</b>	<b>Penetração (cm)</b>
V1	3,6	3,6
V2	1,9	4,0
V3	5,7	3,0
V4	5,0	2,7
V5	2,4	3,7
V6	3,9	3,1
V7	4,8	1,5
V8	3,4	3,2

Com base nestes testes determinou-se quais os parâmetros que mais influenciavam no desenho de experiências e decidiu-se quais os níveis/percentagens que seriam mais indicados para um melhor comportamento de intumescência. Assim as conclusões do desenho de experiências para as quantidades de matérias-primas a utilizar foram as seguintes:

- No teste de medição de espessura concluiu-se que a adição de melamina melhorava o desenvolvimento da intumescência – nível mais elevado de melamina.
- No teste de resistência ao impacto verificou-se que a adição de nano-sílica melhorava o desempenho e a melamina piorava – nível mais elevado de nano-sílica e nível menos elevado de melamina.
- O teste de isolamento térmico permitiu concluir que o dióxido de titânio melhorava e a nano-sílica piorava – nível mais elevado de TiO<sub>2</sub> e nível menos elevado de nano-sílica.
- A análise de arestas visíveis (presença de gretas) mostrou que o resultado melhorava com a presença de dióxido de titânio e fibra de vidro e piorava com a melamina – nível mais elevado de TiO<sub>2</sub>/fibra de vidro e nível menos elevado de melamina.
- O aspeto (uniformidade) da espuma melhorava com o polifosfato de amónio e piorava com a nano-sílica – nível mais elevado de polifosfato de amónio e nível menos elevado de nano-sílica.



- Apesar de uma elevada quantidade de melamina favorecer a espessura de espuma, isso pode ser prejudicial, como foi visto, a nível de formação de gretas e de fragilidade da espuma. Portanto, será mais indicado utilizar-se o nível mais baixo de melamina.
- Avaliando os resultados provenientes desta otimização, conclui-se que a adição de nano-sílica nas formulações melhora a resistência mecânica da espuma intumescente.

Observando as formulações fabricadas, com base no desenho de experiências, verificou-se que a tinta V6 estava de acordo com os níveis que melhoram a tinta nos parâmetros em estudo. No entanto, surgiu um problema de fissuração da espuma devido ao elevado desenvolvimento da mesma. De forma a solucionar o problema de fissuração decidiu-se testar posteriormente o efeito de um composto inorgânico fosfatado (CIF).

#### **7.2.2.3. Desenvolvimento de formulações**

O conhecimento adquirido sobre a formulação permitiu tomar decisões sobre um novo método de atuação para o desenvolvimento experimental de uma nova formulação. Com base nos resultados da otimização anterior decidiu-se:

- Aplicar a tinta V6 num perfil UPN e fazer novamente o teste RT;
- Formular uma tinta igual à V6 mas sem nano-sílica (V9);
- Formular uma tinta igual à V6 mas com 0,5 % de CIF (V10) e testar num perfil UPN;
- Formular uma tinta igual à V6 mas com 2 % de fibras de celulose (V11) e testar num perfil UPN;

As tintas V9, V10 e V11 foram preparadas e sujeitas aos testes de medição de espessura de intumescência e resistência ao impacto.

Na Tabela 7. 10, estão representados os valores de espessura da espuma carbonosa e a profundidade do impacto causada por um corpo de 50 g.

**Tabela 7. 10** – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura e resistência ao impacto (massa de impacto 50g).

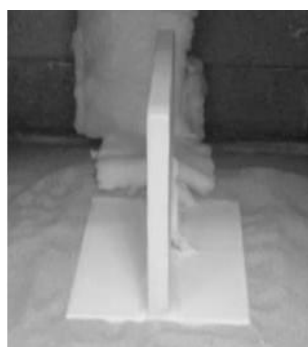
Tinta	Espessura (cm)	Profundidade (cm)
V6	3,9	1,9
V9	5,0	2,2
V10	3,1	1,1
V11	2,9	1,8

Avaliando os resultados obtidos no teste de espessura de intumescência, verifica-se que a tinta V9 foi a que expandiu mais, mas por outro lado o teste de resistência ao impacto mostra que é a menos resistente. Isto acontece porque a nano-sílica prejudica a expansão mas aumenta a dureza da espuma.

A tinta V10 foi a que apresentou uma melhor resistência ao impacto, mas a expansão da espuma foi prejudicada face à V6 pela incorporação do CIF.

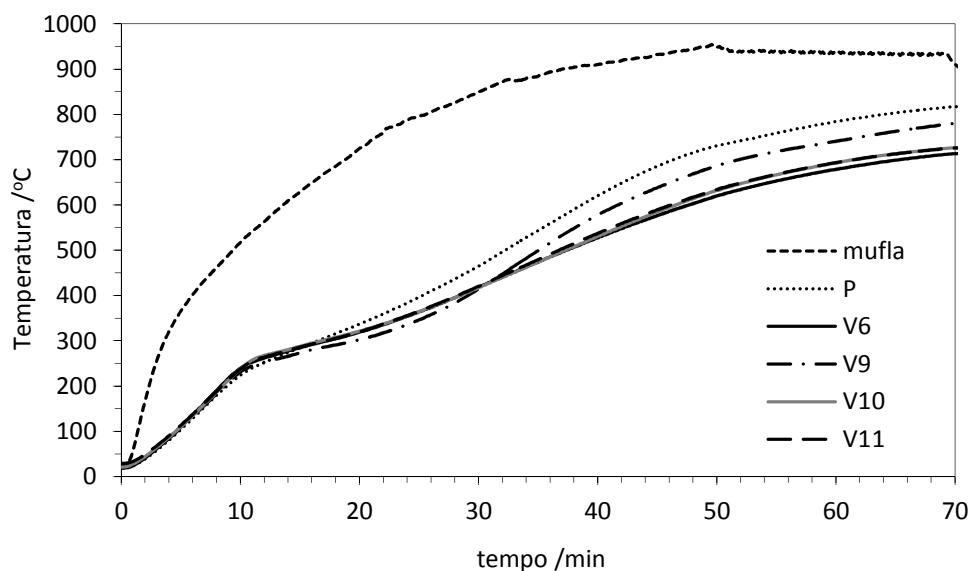
A tinta V11 expande pouco face a todas as outras pois as fibras de celulose prejudicam a expansão da espuma carbonosa.

Na FEUP realizou-se o teste de isolamento térmico, utilizando uma mufla com aquecimento efetuado através de resistências eléctricas em vez de queimadores a gás e provetes em forma de ‘T’ (descritos anteriormente – capítulo 3) representados na Figura 7. 19. No interior dos perfis metálicos foram introduzidos termopares de bainha no interior de um orifício com 2 cm de profundidade na aresta lateral dos provetes para medir a temperatura do aço revestido e avaliar o isolamento a elevadas temperaturas.



**Figura 7. 19** – Estrutura metálica de um perfil em forma de “T”

As quatro tintas em estudo foram avaliadas por este método de isolamento térmico, na mufla existente na FEUP. Os resultados são apresentados na Figura 7. 20.



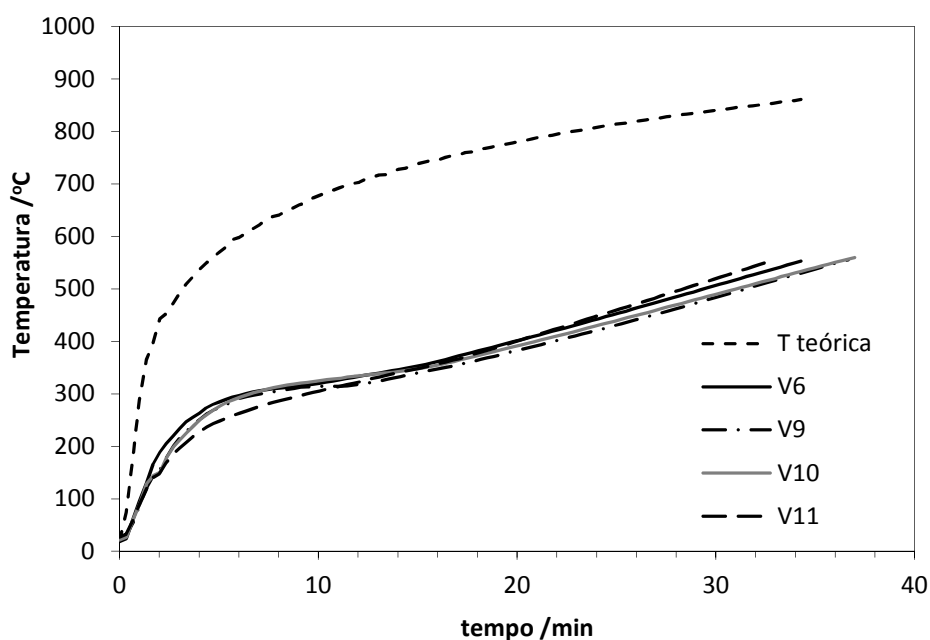
**Figura 7. 20** – Teste de isolamento térmico das tintas V6, V9, V10 e V11 realizado na mufla da FEUP.

Observando os resultados obtidos conclui-se que a tinta que demorou mais a atingir os 500 °C foi a V10, com um resultado muito idêntico ao da V6 e da V11 e com uma diferença de 5 minutos para a tinta P. O tempo da tinta V9 foi prejudicado neste teste pela formação de gretas, como é visível na Figura 7. 21.



**Figura 7. 21** – Aspeto da estrutura metálica “T”, protegida com a tinta V9, após o teste de isolamento térmico na mufla da FEUP.

Para validar os resultados de isolamento térmico foram testadas as tintas no forno da Barnices Valentine em perfis metálicos UPN com 55 cm de altura. O teste foi efetuado colocando uma viga por ensaio no interior do forno. Os resultados obtidos estão descritos na Figura 7. 22.



**Figura 7. 22** – Teste de isolamento térmico das tintas V6, V9, V10 e V11 realizado no forno da BV.

Analisando Figura 7. 22, verifica-se que os melhores resultados são os obtidos para as tintas V9 e V10. A viga protegida com a tinta V11 foi a que atingiu mais rapidamente a temperatura de 500 °C.

As vigas foram retiradas do interior do forno e fez-se uma avaliação/caracterização da espuma carbonosa a nível de espessura, dureza, aspeto e de arestas visíveis devido à existência de gretas que é apresentada na Tabela 7. 11.

**Tabela 7. 11** – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo para atingir os 500 °C e arestas fissuradas.

Tinta	Espessura (cm)	tempo a 500 °C	Arestas
V6	3	29 min 20 s	1
V9	4,5	31 min 27 s	1
V10	2,5 - 3	31 min 00 s	0
V11	2,5 -3	28 min 21 s	0

Os resultados descritos na Tabela 7. 11 mostram que a espuma que se desenvolve mais é a V9. Esta atrasa 31 minutos e 27 segundos o perfil a atingir os 500 °C, no entanto forma uma fissura o que prejudica a tinta (Figura 7. 23).



**Figura 7. 23** – Aspeto da estrutura metálica perfil UPN, protegida com a tinta V9, após o teste de isolamento térmico no forno da BV.

Analisando a Tabela 7. 11, conclui-se que a tinta com melhor comportamento ao fogo seria a V10. O efeito do CIF foi o previsto, evitando a formação de gretas (Figura 7. 24) mas prejudicando o crescimento da espuma intumescente. Uma vez que o objetivo era atingir os 35 minutos para chegar aos 500 °C (note-se que está em estudo uma tinta tipo R30) e aproximadamente 5 cm de espuma intumescente com uma espessura de filme de tinta de 750 micras, foi importante testar novas formulações que foram determinadas de acordo com os resultados obtidos no teste de medição de espessura e de isolamento térmico na Barnices Valentine.



**Figura 7. 24** – Aspeto da estrutura metálica perfil UPN, protegida com a tinta V10, após o teste de isolamento térmico no forno da BV.

Observando mais atentamente os resultados obtidos para as tintas da formulação resultante da otimização de experiências (tintas V6 e V9) e comparando-os com o das formulações das tintas PD e PDS, nota-se que a alteração na formulação causou um decréscimo no desenvolvimento da espuma intumescente, visível na Tabela 7. 12. Este decréscimo não foi apenas influenciado pela introdução da nano-sílica, pois as formulações V9 e PD não têm na sua constituição Sil-1 e verificou-se igualmente uma diferença na espessura da espuma formada.

Com base nestes resultados, optou-se por estudar duas formulações de base (PDS e V10) e produzir as seguintes tintas:

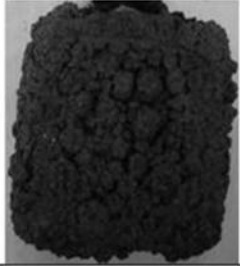
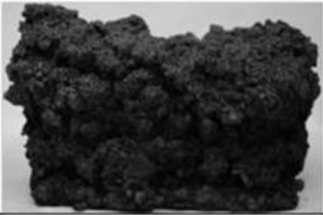
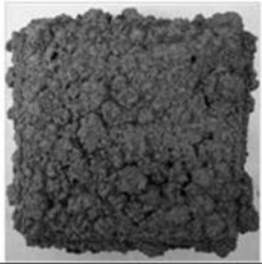
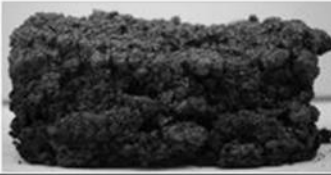
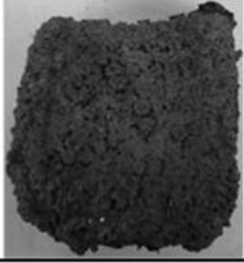
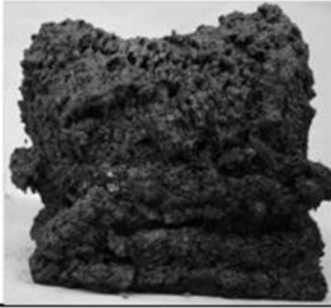
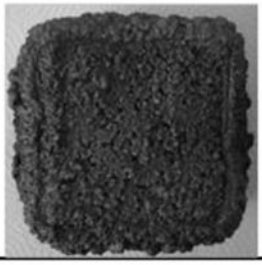
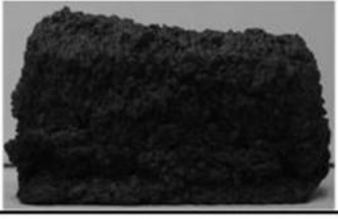
- V12: Formulação igual à PDS com 0,25 % de composto inorgânico fosfatado (CIF);
- V13: Formulação igual à PDS com 0,5 % de CIF;
- V14: Formulação igual à V10 com menos 0,5 % de Sil-1 e menos 0,25 % de CIF;
- V15: Formulação igual à V10 com maior percentagem do agente expensor.

As formulações V12, V13, V14 e V15 foram avaliadas de acordo com os testes de medição de espessura, resistência mecânica e isolamento térmico.

Os resultados do teste de medição de espessura descritos na Tabela 7. 14, mostram que a espuma que se desenvolveu mais foi a da versão V15, no entanto, nota-se que esta não é muito uniforme.

O teste de resistência ao impacto, descrito na Tabela 7. 13, indica que a tinta V15 é a mais frágil pois foi a espuma que teve uma maior profundidade de penetração (1,2 cm) face a um corpo de massa de 20g.


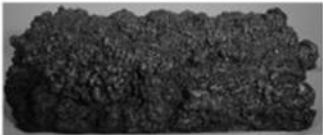





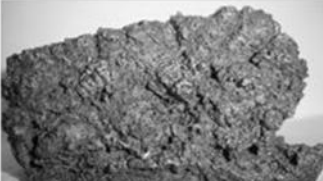
**Tabela 7. 12** – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para a tinta PD, PDS, V6 e V9.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
PDS	4,97		
V6	3,9		
PD	6,77		
V9	5,0		

**Tabela 7. 13** – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura e resistência ao impacto (massa de impacto 20g).

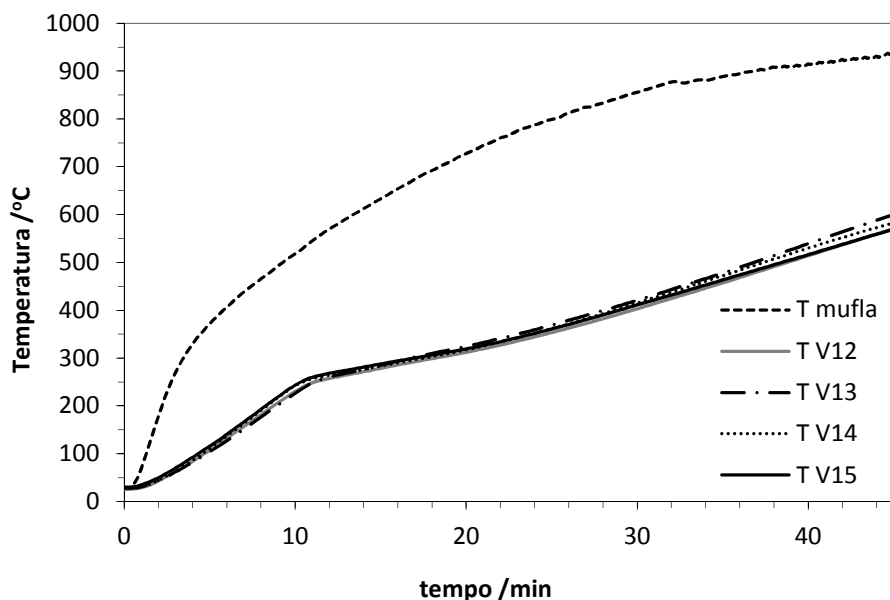
Tinta	h inicial (cm)	penetração (cm)	desvio	m impacto (g)
V12	3,2	0,9	0,1	20
V13	3,3	0,8	0,1	
V14	3,1	0,9	0,1	
V15	4,3	1,2	0,1	

**Tabela 7. 14** – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para a tinta V12, V13, V14 e V15.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
V12	3,5		
V13	3,8		
V14	3,4		
V15	4,8		



O teste de isolamento térmico foi efetuado na mufla existente na FEUP onde se testaram, pelo método de isolamento térmico, as quatro tintas em estudo. Os resultados estão descritos na Figura 7. 25.



**Figura 7. 25** – Teste de isolamento térmico das tintas V12, V13, V14 e V15 realizado na mufla da FEUP.

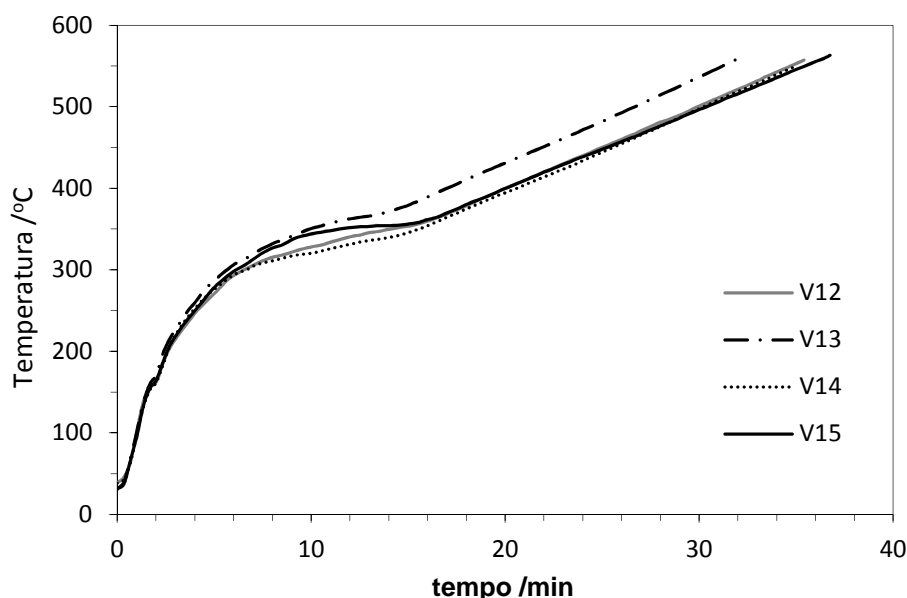
Observando os resultados obtidos, conclui-se que as tintas V15 e V12 demoram praticamente o mesmo tempo a atingir os 500 °C, com resultados idênticos para as tintas V13 e V14 mas com uma diferença de 1-2 minutos.

Comparando com os resultados anteriores, obtidos no teste de RT na FEUP, para várias versões de tintas já estudadas conclui-se que as estruturas que demoraram mais tempo a atingir os 500 °C foram as versões V12 e V15 (Tabela 7. 1).

**Tabela 7. 15** – Teste de isolamento térmico das tintas P, V6, V9, V10, V11, V12, V13, V14 e V15 realizado na mufla da FEUP.

Tinta	tempo a 500 °C (min)
P	32,24
V6	37,42
V9	35,08
V10	37,43
V11	36,84
V12	38,9
V13	36,9
V14	37,47
V15	38,48

Para validar os resultados de isolamento térmico foram testadas as tintas no forno da Barnices Valentine em perfis metálicos UPN com 55 cm de altura. O teste foi efetuado colocando uma viga por ensaio no interior do forno. Na Figura 7. 26 são apresentados os resultados obtidos.



**Figura 7. 26** – Teste de isolamento térmico das tintas V12, V13, V14 e V15 realizado na mufla da FEUP.

Analisando a Figura 7. 26, verifica-se que os tempos para as estruturas pintadas com as tintas V12, V14 e V15 atingirem os 500 °C são muito semelhantes. A viga protegida com a tinta V13 foi a que atingiu primeiro a temperatura crítica de 500 °C.

Verifica-se também que a estrutura protegida com a tinta V15 inicialmente aqueceu mais rapidamente do que as protegidas com a V12 e V14, no entanto, entre os 10 e os 15 minutos a tinta V15 teve uma taxa de aquecimento significativamente mais lenta do que as outras, tendo atingido o maior tempo de proteção (30 minutos 22 segundos).

As vigas foram retiradas do interior do forno e fez-se uma avaliação/caracterização da espuma carbonosa a nível de espessura, dureza, aspeto e de arestas visíveis devido à existência de gretas, que é apresentada na Tabela 7. 16. Os resultados obtidos mostram que as espumas que se desenvolvem mais são as V12 e V15. Mas, note-se que a tinta V15 é a que retarda mais o aquecimento do perfil (30 minutos e 22 segundos).

**Tabela 7. 16** – Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo para atingir os 500 °C e arestas fissuradas.

Tinta	Espessura	tempo a 500 °C	gretas
V12	3	29 min 43 s	0
V13	1,5-2	26 min 41 s	0
V14	2,5	30 min 05 s	0
V15	3	30 min 22 s	0

A tinta V15 atingiu valores muito semelhantes aos da V10, residindo a principal diferença na taxa de aquecimento ser mais lenta.

A espessura de espuma desenvolvida para cada uma das tintas não foi suficiente para atingir o objetivo de 35 minutos, pelo que se decidiu testar os melhores resultados, tinta V15, num teste para resistência R60 (60 minutos ao fogo). Este teste consiste em aplicar uma espessura de filme seco de tinta com cerca de 2000 micrómetros nas vigas metálicas e submeter ao teste de isolamento térmico na BV. O resultado obtido na tinta V15 foi comparado com resultados já obtidos para uma tinta de base solvente (tinta HB) existente no mercado (Figura 7. 27 e Figura 7. 28).



**Figura 7. 27** – Perfil metálico da tinta aquosa V15 após o teste de isolamento térmico a 60 minutos com 2000 µm.

Avaliando os resultados obtidos verificou-se que a tinta V15 no teste de isolamento térmico é ligeiramente pior do que a tinta de base solvente. No entanto, comparando com outras tintas comerciais, já existentes no mercado, que já tinham sido testadas no forno da BV mostrou-se melhor, Tabela 7. 17.



**Figura 7. 28** – Perfil metálico da tinta base solvente após o teste de isolamento térmico a 60 minutos com 2000  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 7. 17** – Caracterização do teste de isolamento térmico para estruturas pintadas com 2000  $\mu\text{m}$  de tinta e caracterização da espuma formada.

Tinta	Tempo RT (min)	Espuma coesão
V15	48	Pouco
HB	51	Bastante
Outras tintas comerciais	35/36	-

Em ambas as tintas nota-se um elevado desenvolvimento da espuma, no entanto, relativamente à coesão da estrutura carbonosa das tintas, nota-se que a V15 é menos coesa que a de base solvente – HB.

Os resultados obtidos levaram aos preparativos para a execução do teste no forno oficial em Madrid com a tinta V15. Neste ensaio foram aplicadas várias tintas em perfil IPE200 que foram sujeitas à curva de aquecimento do ensaio oficial. Nas estruturas utilizadas foi previamente aplicada uma espessura de filme seco próxima dos 700  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos foram comparados com os de uma tinta de base aquosa da concorrência internacional “SG”, já existente no mercado e são apresentados na Tabela 7. 18.

**Tabela 7. 18** – Teste de isolamento térmico efetuado no forno do ensaio certificado (Madrid) com as tintas V15 e SG

Tinta	Perfil	Espessura filme seco (~m)	Tempo até aos 500 °C
V15	IPE200	660	24 min 10 s
SG	IPE200	721	29 min 07 s

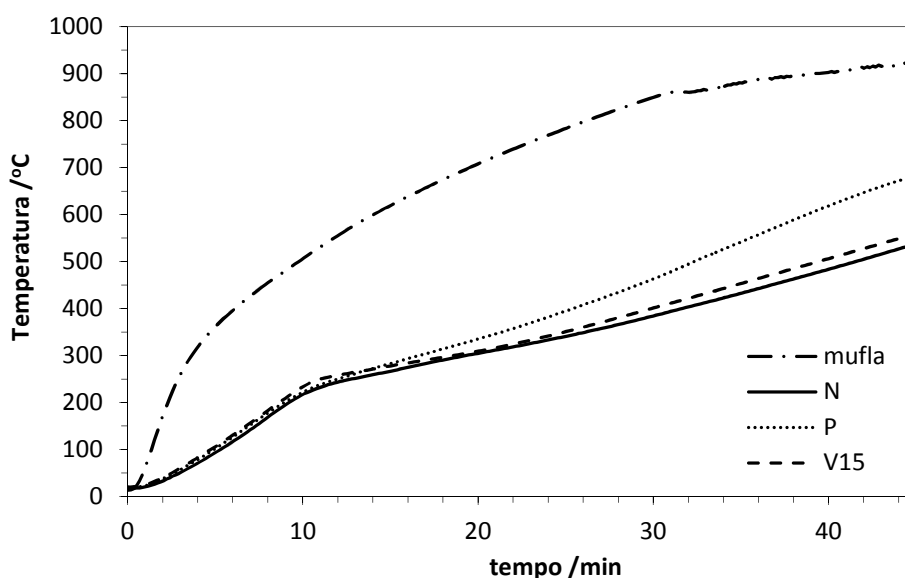
Observando as Figura 7. 29 e Figura 7. 30, pode-se concluir que a espessura de espuma intumescente no final do ensaio parece ser menor para a tinta V15 comparativamente à da SG. Em termos de tempo de resistência ao fogo a V15 é menor do que a SG, pois o aço atinge os 500 °C após 24 minutos e 10 segundos enquanto que na SG após 29 minutos e 07 segundos.

**Figura 7. 29** – Perfil metálico da tinta V15 após o teste de isolamento térmico no forno do ensaio oficial com 700 µm – Resistência R30.**Figura 7. 30** – Perfil metálico da tinta SG após o teste de isolamento térmico no forno do ensaio oficial com 700 µm – Resistência R30.

Analisando a Tabela 7. 18 verifica-se que o tempo de resistência ao fogo da tinta V15 é menor do que o da tinta comercial SG. Isto pode acontecer porque a espessura da espuma intumescente da tinta V15 é menor. O resultado obtido neste ensaio ficou assim aquém das expectativas; por isso, a caracterização da tinta SG tornou-se importante para entender melhor o seu funcionamento, pois foi a tinta da concorrência que apresentou melhores

resultados no ensaio oficial onde foi testada a formulação experimental V15. Além disso, é importante comparar com as restantes tintas já em estudo. O estudo da tinta SG, que ainda não havia sido testada na mufla da FEUP, será apresentado na secção seguinte.

O ensaio oficial de Madrid suscitou ainda algumas dúvidas sobre o teste de isolamento térmico, quer na mufla FEUP, quer no forno da BV. A tinta de referência no forno da BV, como foi referido atrás, foi a tinta C que não tinha sido testada na mufla FEUP e tinha menor isolamento térmico que a tinta V15 no forno da BV (tempos de 26 min 06 s e 30 min 22 s, respetivamente). Por outro lado, na FEUP a tinta usada como referência foi a N, que também ainda não tinha sido testada na mufla. De forma a avaliar a validade do método, testou-se então a tinta N. Como se pode ver pelo gráfico da Figura 7. 31, a tinta N apresenta um comportamento melhor do que a V15, mostrando assim que a formulação V15 deve ser melhorada.



**Figura 7. 31** – Teste de isolamento térmico das tintas N, P e V15 realizado na mufla da FEUP.

Com este ensaio confirmamos a eficácia e reprodutibilidade do teste de isolamento térmico na mufla da FEUP.

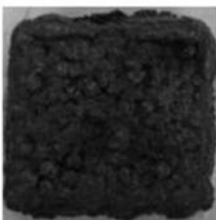



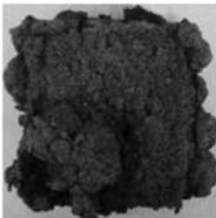



### Estudo de análise da tinta comercial de referência SG

No estudo da tinta SG utilizaram-se os testes de caracterização implementados no âmbito deste projeto: medição de espessura, RI, RT, TGA, DSC e SEM.

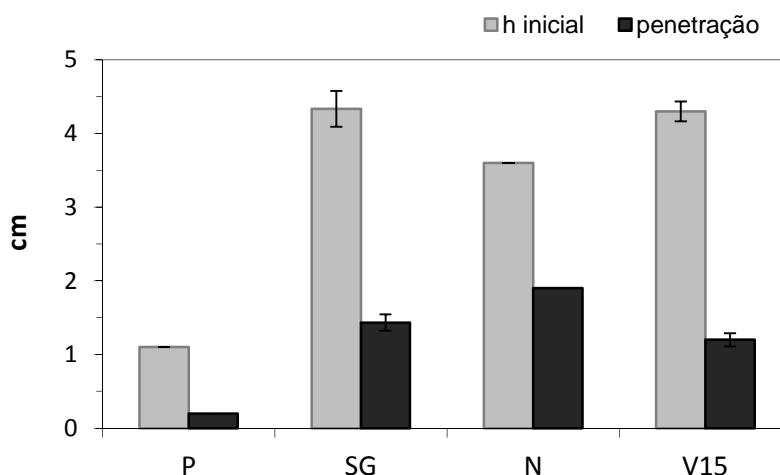
O teste de medição de espessura de intumescência foi realizado à tinta SG e o resultado foi comparado com o das tintas P (tinta comercial), N (tinta comercial) e V15.

Analisando a Tabela 7. 19, verifica-se que a espuma formada pela tinta V15 é a que expande mais, seguida pelas tintas N e SG. Com base nestes dados seria esperado uma maior proteção do aço com a tinta V15 uma vez que a espuma carbonosa formada era maior, logo a barreira de transferência ao calor também seria a maior.

**Tabela 7. 19** – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
P	2,4		
SG	4,2		
N	4,0		
V15	4,8		

As tintas foram analisadas no teste de resistência ao impacto e o resultado da tinta V15 também parece ligeiramente melhor do que o da SG pois tem uma altura inicial idêntica, no entanto a profundidade é menor (Figura 7. 32). A tinta N tem um comportamento pior do que estas duas tintas mas a pior de todas é a P, pois além de ter uma espessura de espuma baixa a penetração foi quase total.



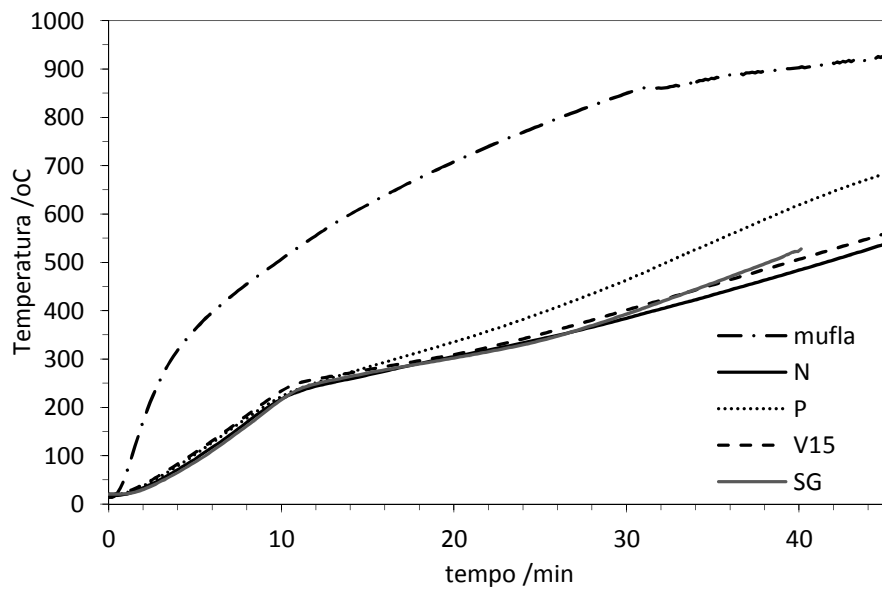
**Figura 7. 32** – Gráfico do teste de Resistência ao impacto para as tintas P, SG, N e V15.

O teste de isolamento térmico é muito importante para avaliar o comportamento deste tipo de tintas. Como se tinha verificado pelo teste na mufla da FEUP, a tinta N tinha o melhor comportamento térmico (Figura 7. 31). Neste sentido avaliou-se a tinta SG e comparou-se o seu comportamento com o das tintas N, P e V15 (formulação desenvolvida que tinha obtido os melhores resultados até ao momento). A Figura 7. 33 apresenta os resultados do teste de resistência térmica.

Neste teste a tinta P é a que tem pior comportamento pois o perfil foi o que atingiu mais rapidamente os 500 °C. A tinta N foi a que se comportou melhor, o que pode ter acontecido porque a SG formou duas gretas nas arestas laterais, prejudicando o seu desempenho. A tinta V15, talvez devido ao problema que a SG apresentou, teve um comportamento semelhante em termos do tempo necessário para atingir 500 °C.

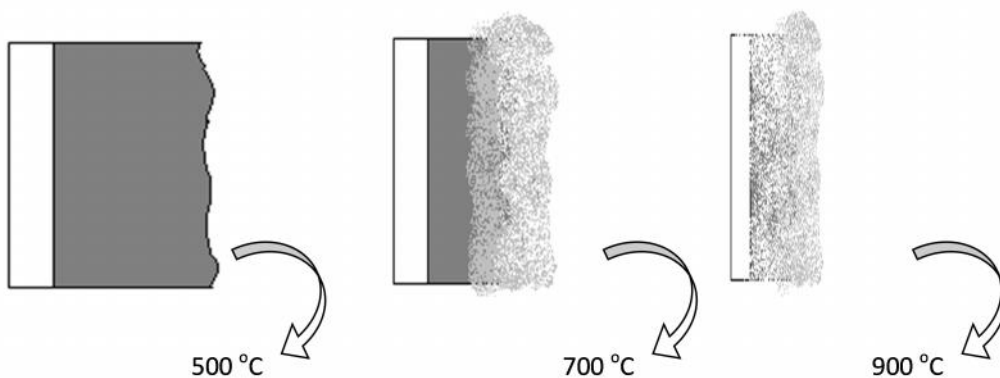
É importante notar que os restantes testes de Caracterização tinham demonstrado um comportamento semelhante entre a V15 e a SG, no entanto, é neste teste de RT no intervalo de temperaturas de 600 - 700 °C no interior da mufla que se nota uma diferença. Além disso, no final deste teste a espessura da espuma é muito diferente para cada uma das tintas, surgindo a dúvida sobre o motivo pelo qual isso acontece.





**Figura 7. 33** – Gráfico do teste de isolamento térmico das tintas V15, P, N e SG.

É sabido que por volta dos 700 °C o carbono que compõe a espuma se decompõe, causando a contração da espuma, diminuindo a barreira de proteção térmica. Observando a Figura 7. 33, verifica-se que a temperatura no forno – que corresponde à temperatura na superfície da espuma – é muito superior à temperatura medida no interior do metal – que corresponde à temperatura da espuma à superfície do aço. Assim, a espuma vai contraindo à medida que atinge os 700 °C, como se vê na Figura 7. 34, e a espessura das espumas no final dos ensaios será muito diferente.



**Figura 7. 34** – Representação esquemática do comportamento da espuma carbonosa com o aumento da temperatura.

Como se observa na Tabela 7. 20, a tinta V15, que apresentava a maior expansão aos 500 °C contraiu mais do que a N e a SG. Note-se que a tinta SG não teve um melhor comportamento no teste de RT, apesar da contração ser menor, porque ocorreu fissuração durante o aquecimento.

**Tabela 7. 20** – Espessura das espumas carbonosas após o teste de RT.

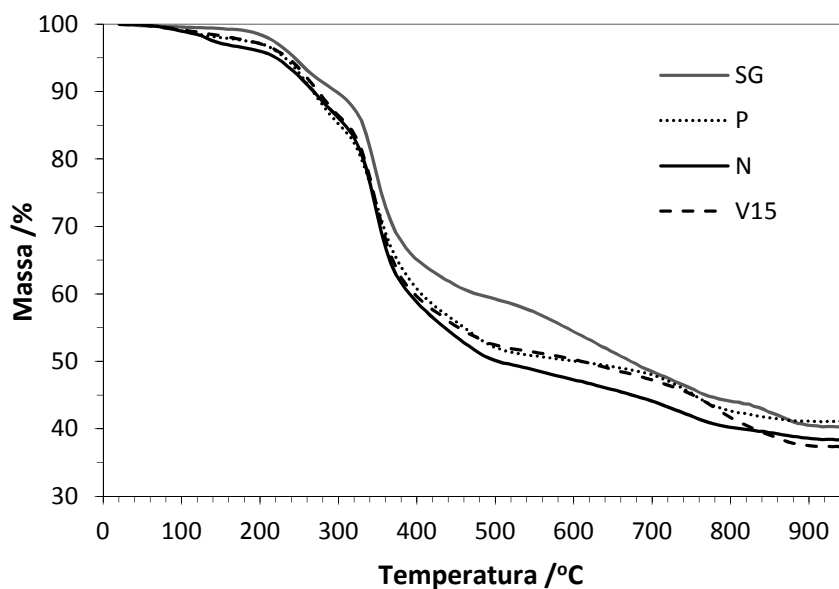
<b>Tinta</b>	<b>Espessura final teste RT (cm)</b>
SG	3,5
P	0,8
N	2,5
V15	2,0

A análise de TGA correspondente às tintas SG, P, N e V15 (Figura 7. 35) indica que a SG apresenta maior quantidade de massa e um comportamento diferente apartir dos 200 °C. Podem-se identificar as seguintes reações das tintas na Figura 7. 35:

- Fusão do PER e reação com o APP é visível – entre os 180 e os 300 °C;
- Degradação do polímero, formação de resíduo carbonizado e decomposição da melamina (expansão) – entre os 300 e os 400 °C;
- Cisão das cadeias de polieno – entre os 400 e os 500 °C;
- Degradação do carbono – entre os 700 e os 800 °C.

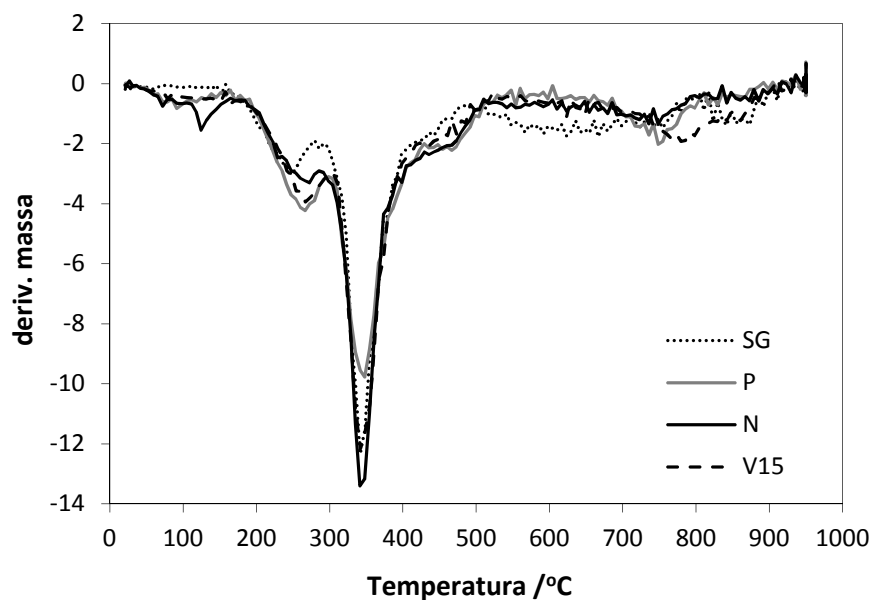
Verifica-se ainda na Figura 7. 35 e na Figura 7. 36 que existe um processo de perda de massa significativo na tinta SG, entre os 500 e 800 °C, não presente nas restantes tintas. Além disso, o pico da degradação do carbono está deslocado para a direita.

Uma pesquisa revelou que o processo de desidratação da caulinite –  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  – começa entre os 550-600 °C, produzindo meta-caulino amorfo –  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . É a estas temperaturas que ocorre o processo de perda de massa que caracteriza a SG em TG. Para confirmar estes dados, uma análise de EDS obtida por SEM identificou a existência de silicatos e de alumínio.



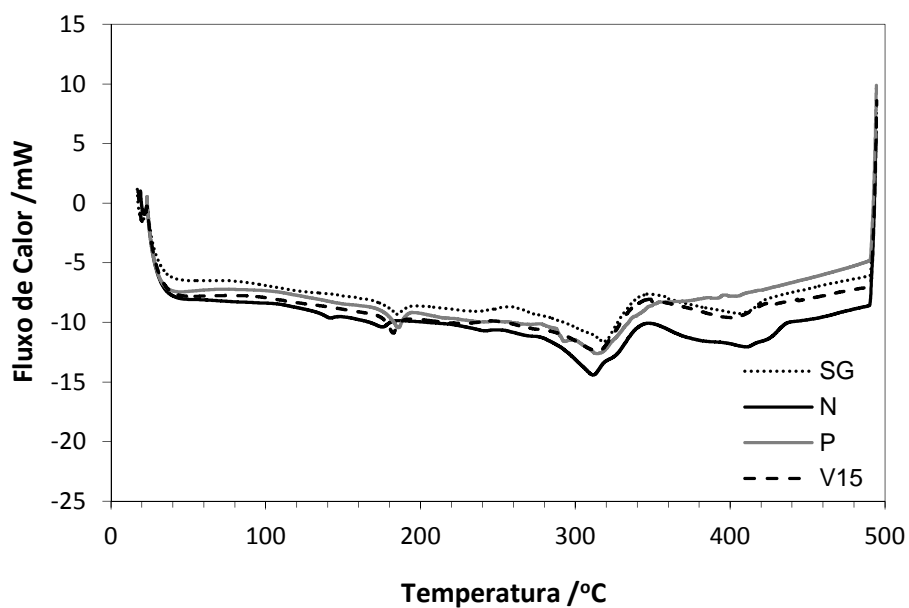
**Figura 7. 35** – Curvas de análise termogravimétrica para as tintas SG, P, N e V15.

Face a estes resultados, avaliou-se o gráfico de TG das tintas e verificou-se que poderá existir um processo de perda de massa na tinta N entre os 500 e 700 °C, não presente nas tintas P e na V15.



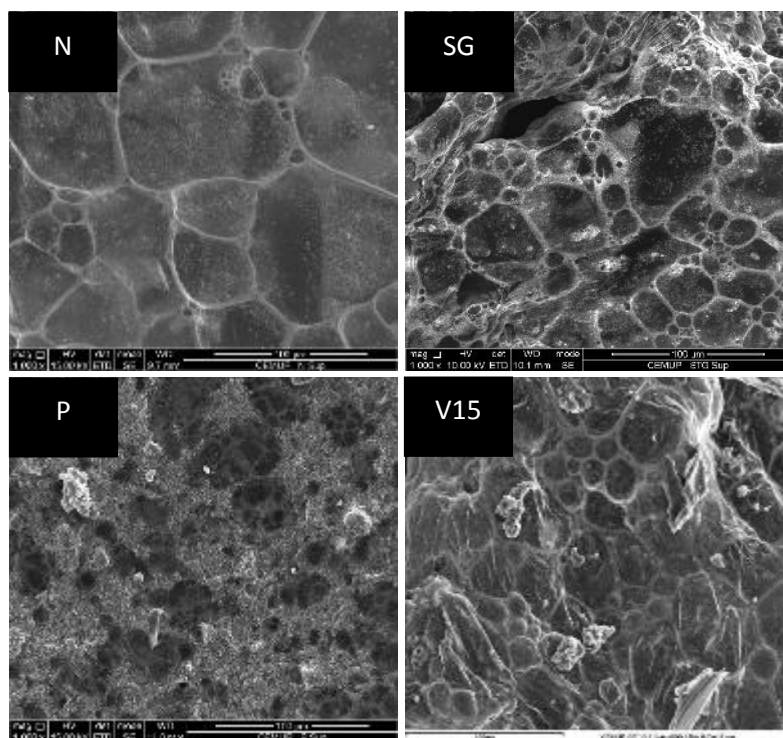
**Figura 7. 36** – Curvas das derivadas da análise termogravimétrica, realizadas em TGA, das tintas SG, P, N e V15.

No teste de DSC os picos das reações são muito semelhantes precisamente porque até aos 500 °C o comportamento das tintas é semelhante (Figura 7. 37).



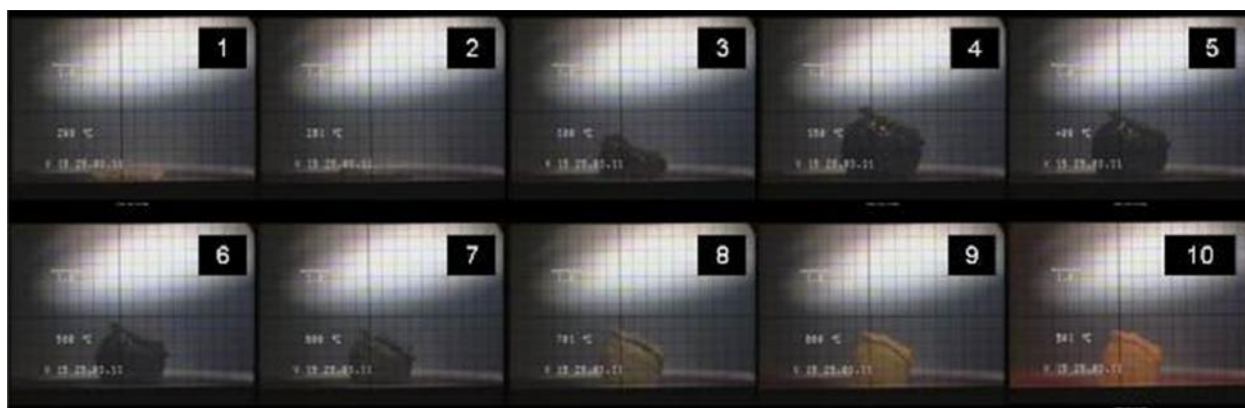
**Figura 7. 37** – Curvas da análise calorimétrica (DSC) das tintas SG, V15, P e N, em atmosfera de azoto.

Este resultado é equivalente ao obtido em TG e as curvas de reação ou mudança de fase são correspondentes às já descritas.



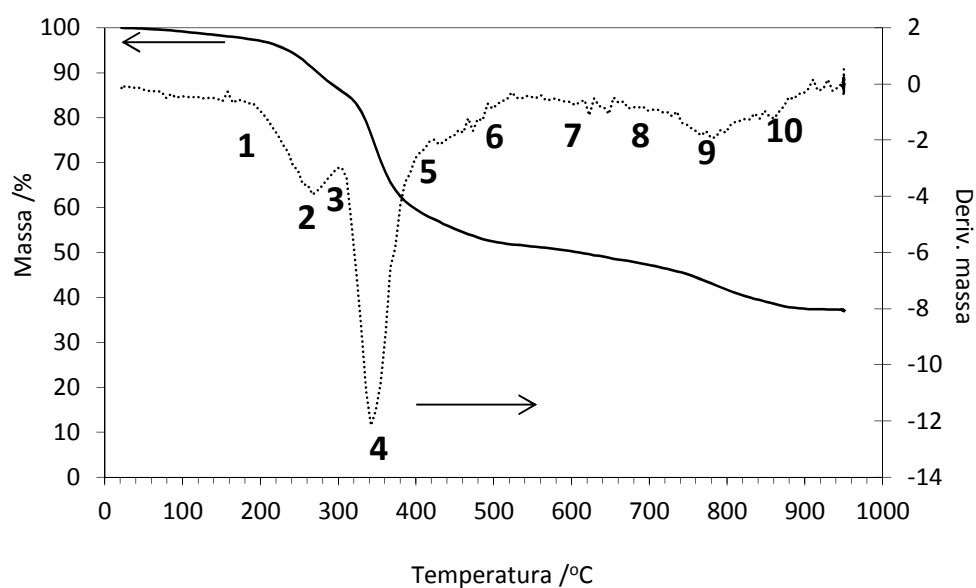
**Figura 7. 38** – Imagem de SEM da superfície das espumas carbonosas formadas pelas tintas N, P, SG e V15.

Além destes testes, as tintas V15, SG e N foram analisadas em termo microscopia. Este teste, como foi referido no Capítulo 3, consiste em colocar no interior de um forno uma amostra de tinta com as dimensões 2x2x0,2 mm. A amostra é aquecida desde os 40 °C aos 1000 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, sendo a imagem vídeo da amostra registada durante o processo de aquecimento.



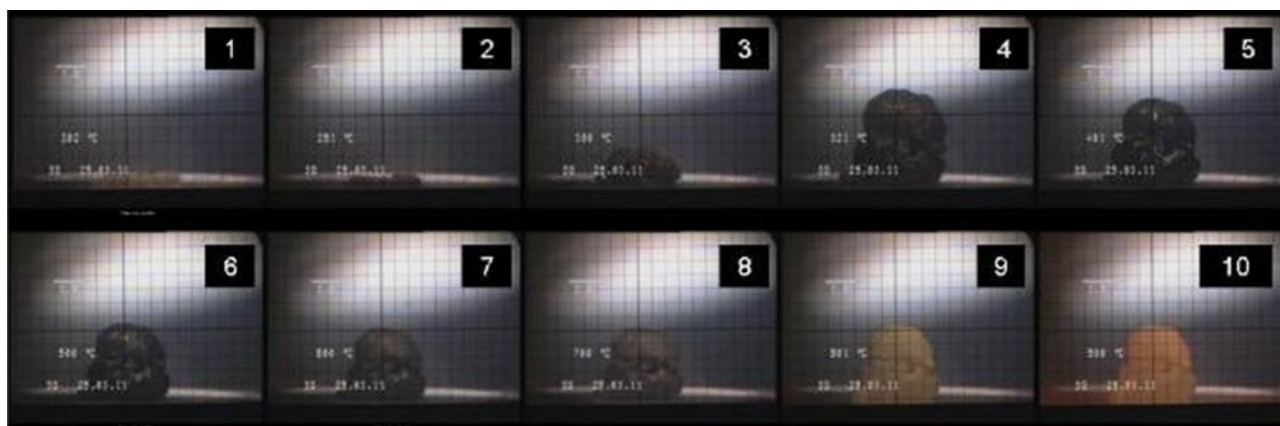
**Figura 7. 39** – Evolução da tinta V15 ao longo do teste de termo microscopia.

Analisando a Figura 7. 39, consegue-se observar o que acontece com a tinta V15 quando submetida a elevadas temperaturas. É possível determinar que a expansão máxima da espuma ocorre até aos 400 °C (imagem 4) e depois inicia-se a contração (imagem 5).

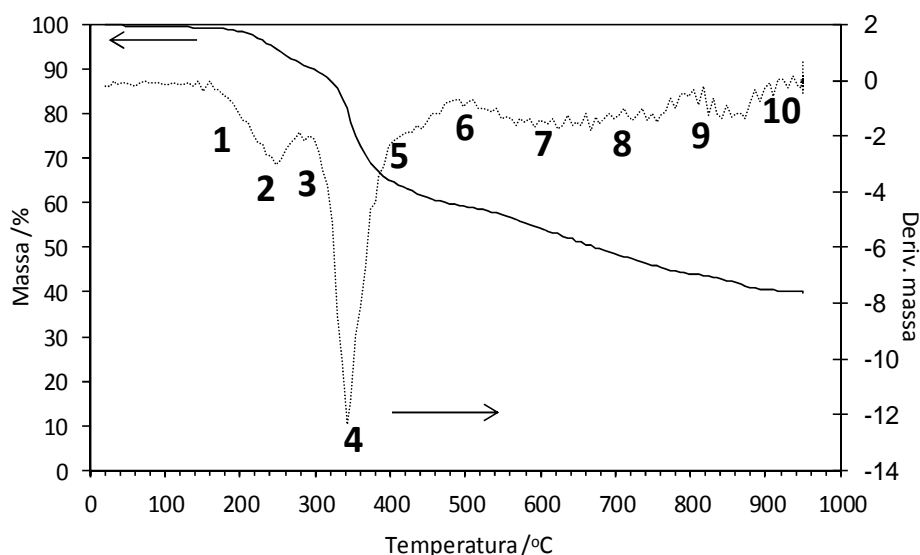


**Figura 7. 40** – Relação dos resultados de TGA da tinta V15 com as imagens apresentadas na Figura 7. 39, representadas pelos números marcados no gráfico.

Com o intuito de facilitar a correlação das técnicas de termo microscopia com a de TGA, os números de cada uma das fotos identificadas na Figura 7. 39, corresponde aos números identificados na curva de TGA executada à tinta V15, Figura 7. 40. Assim, correlacionando as análises é possível determinar as reações associadas à perda de massa, já descritas anteriormente, e à mudança da cor (que ocorre a partir dos 700 °C), associadas ao aumento de temperatura.



**Figura 7. 41** – Evolução da tinta SG ao longo do teste de termo microscopia.



**Figura 7. 42** – Análise de TGA da tinta SG com os valores de temperatura associados à Figura 7. 41, representados pelos números marcados no gráfico.

Comparando a Figura 7. 39 com a Figura 7. 41, verifica-se que a tinta SG expandiu mais do que a V15. Verifica-se que tal como na V15 a expansão máxima da espuma ocorre até aos 400 °C e depois inicia a contração. A Figura 7. 42 representa o gráfico da análise de TG da tinta SG onde, de forma equivalente à tinta V15, é possível determinar as reações associadas à perda de massa e à mudança da cor.

Analisando os resultados dos testes de termo microscopia é de realçar a importância de compreender o efeito de contração da espuma carbonosa, estudo que será aprofundado no decorrer deste capítulo.

Com base nos conhecimentos obtidos na Caracterização da tinta SG e com o intuito de dar uma nova característica à espuma carbonosa a partir dos 700 °C – carácter refratário – decidiu-se testar a incorporação de novas cargas inorgânicas.

### Incorporação de novas cargas inorgânicas

No sentido de conferir um carácter refratário às espumas carbonosas a elevadas temperaturas, testou-se inicialmente o efeito da adição de silicato de potássio e de vidro moído.

As formulações foram testadas e comparadas com a formulação V15 no teste de RT, medição de espessura e resistência ao impacto. No teste de isolamento térmico verifica-se que a adição de novas cargas não causa uma melhoria notória no desempenho da tinta e nota-se que as tintas V16 e V17 são equivalentes (Figura 7. 43).

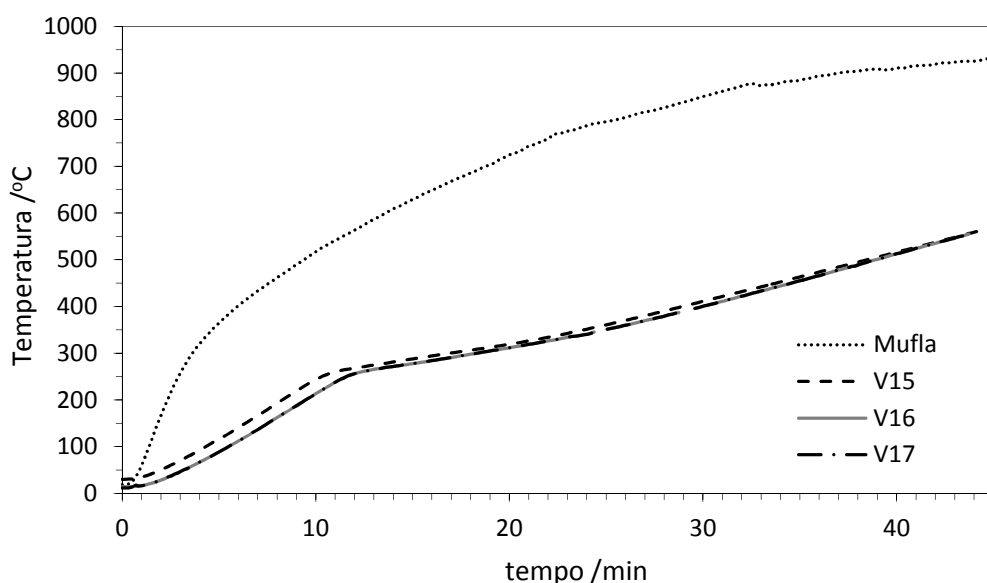








Figura 7. 43 – Gráfico do teste de isolamento térmico das tintas V15, V16 e V17.

No teste de medição de espessura (Tabela 7. 21) verifica-se que a adição das cargas prejudica o desenvolvimento da espuma diminuindo em cerca de 1 cm face à V15. Já tínhamos verificado antes que a adição de cargas inorgânicas prejudica o desenvolvimento da espuma carbonosa que se forma.

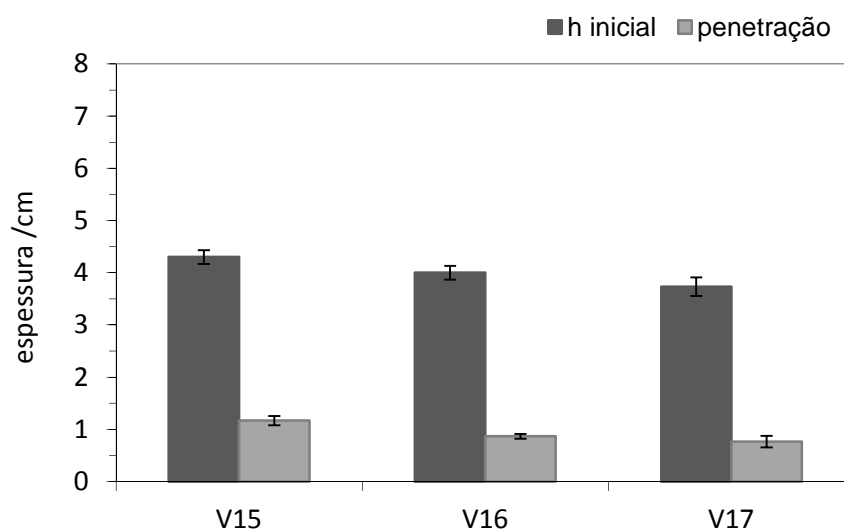
**Tabela 7. 21** – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
V15	4,8		
V16	3,8		
V17	3,9		

No teste de RI o comportamento das tintas V15, V16 e V17 é muito equivalente (Figura 7. 44).

Como é possível verificar pelos testes descritos, estas cargas não mostraram ser uma mais-valia para o desempenho das tintas, por isso testou-se a adição de um outro tipo de carga – caulino.





**Figura 7. 44** – Resultados do teste RI das tintas V15, V16 e V17.

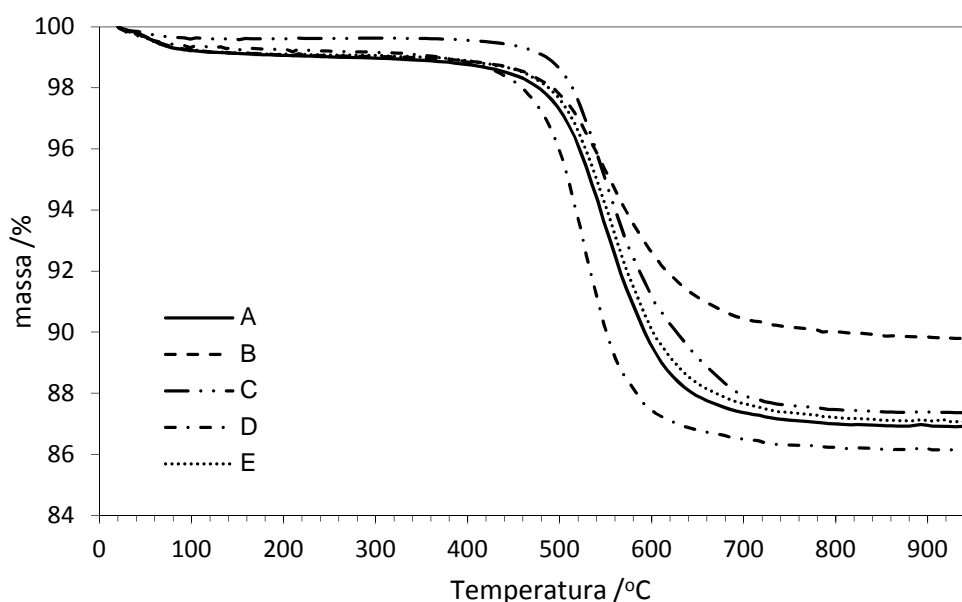
Os caulinos são materiais baseados em silicatos de alumínio, que desidratam por volta dos 500 °C e a sua incorporação na espuma pode fazer com que haja um arrefecimento desta e a degradação do carbono ocorra mais tarde. O que origina uma contração da espuma mais tardia e uma proteção do aço mais longa.

**Tabela 7. 22** – Descrição dos caulinos testados em termos de tamanho, % de matéria e absorção ao óleo.

Nome	Diâmetro (µm)	% Composição	Absorção de óleo
A	0,4	100 % Sil. Al.	46
B	3,4	98% Sil. Al. 2% Quartzo	33
C	80 % < 2	99 % Sil. Al. 1 % TiO <sub>2</sub>	42
D	Finas partículas	99 % Sil. Al. 1 % TiO <sub>2</sub>	43
E	0,7	99 % Sil. Al. 1 % Quartzo	42

Com base nestes conhecimentos, testaram-se em TG vários caulinos hidratados (Tabela 7. 22) para determinar qual o que tinha a maior taxa de desidratação.

Observando o gráfico da Figura 7. 45, o caulino hidratado que tem uma maior taxa de perda de massa é o D, que perdeu cerca de 14 %.



**Figura 7. 45** – Curvas da análise termogravimétrica, realizadas em TGA, dos caulinos hidratados.



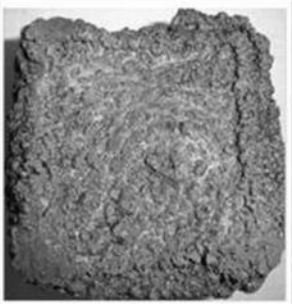

Com base nestes resultados decidiu-se fabricar as seguintes formulações com este caulino:

- V19: Formulação igual à V15 sem os 0,5 % de composto inorgânico fosfatado (CIF), sem Sil-1, menos 2,5 % de  $\text{TiO}_2$  e com 4 % de caulino;
- V20: Formulação igual à V19 sem caulino;

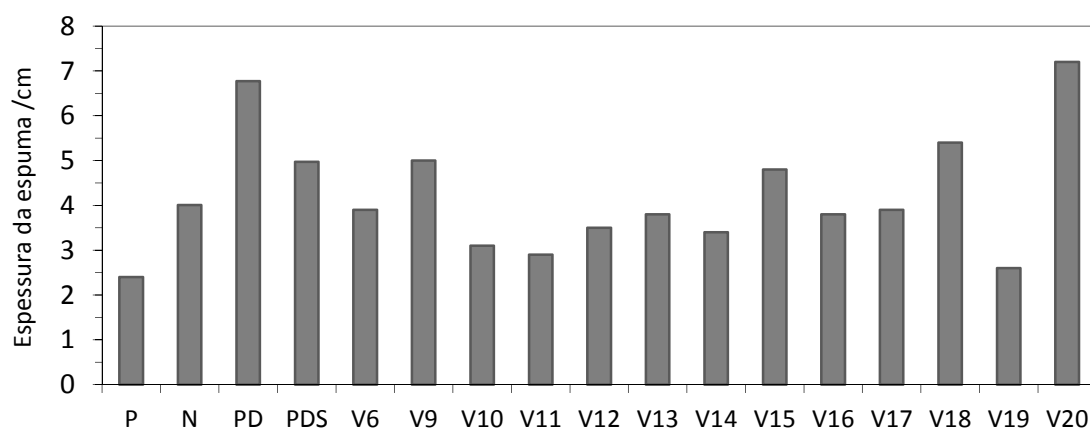
A formulação V20 serve como base de comparação da V19, para estudar o efeito causado pelo caulino. A formulação V15 foi usada como referência nos testes de caracterização.

Avaliando as espessuras de intumescência (Tabela 7. 23) verifica-se que a tinta V20 expandiu bastante mais do que a V15 (Tabela 7. 14). Por outro lado, é possível concluir que a introdução de 4 % de caulino na tinta V19 prejudica bastante o desenvolvimento da espuma.

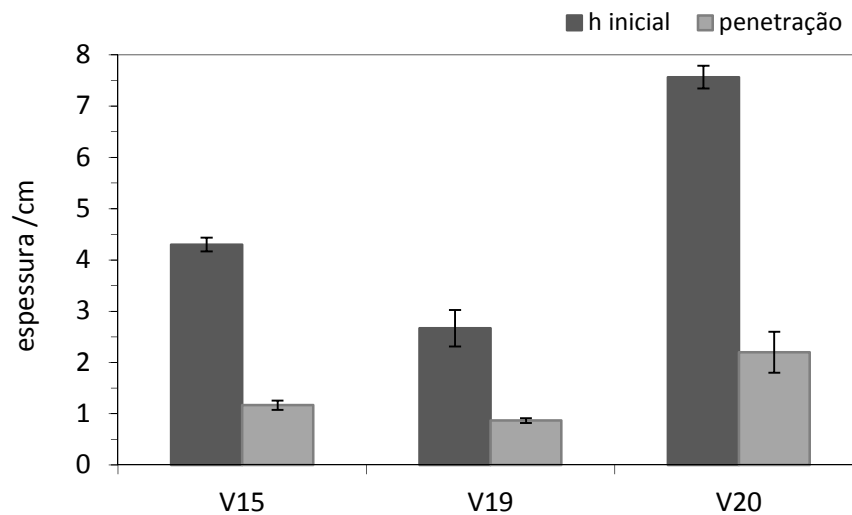
**Tabela 7. 23** – Dados obtidos no teste de espessura da intumescência.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
V19	2,6		
V20	7,2		

Face aos resultados de elevada expansão obtidos comparou-se o resultado da V20 com o das restantes tintas já formuladas (Figura 7. 46) e conclui-se que esta formulação foi a que mais se desenvolveu até ao momento.

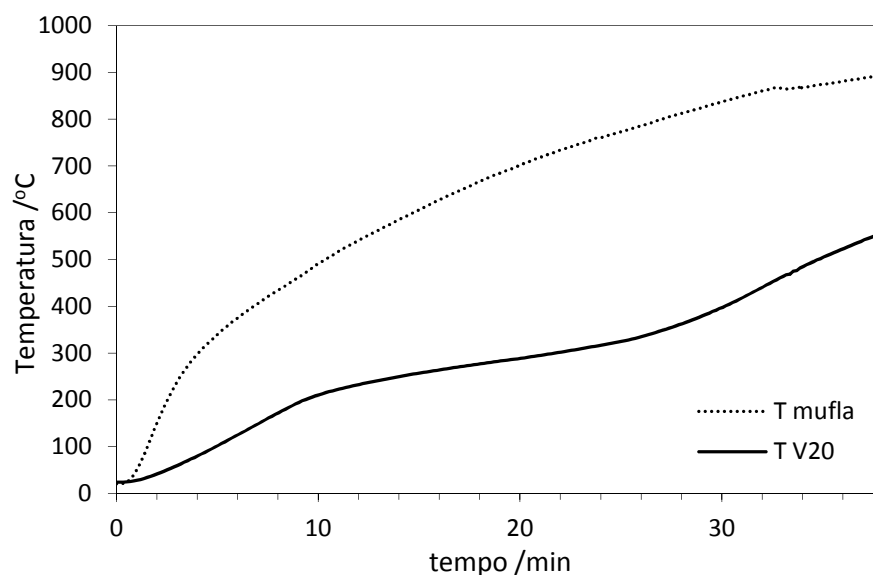
**Figura 7. 46** – Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas mais relevantes até à formulação V20.

O ensaio de resistência ao impacto mostra que o comportamento das tintas V15 e V20 a nível de taxa de penetração é semelhante; a V19 parece ter comportamento ligeiramente pior (Figura 7. 47).



**Figura 7. 47** – Resultados do teste RI das tintas V15, V19 e V20.

Como o desenvolvimento da espuma foi prejudicado com 4 % de caulino, o teste de RT só foi efetuado com a tinta V20 (Figura 7. 48).



**Figura 7. 48** – Curvas do teste de isolamento térmico da tinta V20.

Durante o ensaio de RT, ocorreu a formação de uma greta lateral devido à elevada expansão, o que prejudicou o tempo de isolamento térmico para 35 minutos (menos 3 minutos do que a V15). A espuma após a contração com o aumento de temperatura ficou com cerca de 5,5 cm de espessura, enquanto que a V15 tinha apenas 2 cm. Assim, se não se tivesse formado a greta, o isolamento térmico poderia ter sido superior, pois a espessura de espuma que ficou a proteger a estrutura em T é superior.

Com base nestes resultados foram preparadas novas tintas. Uma vez que a formulação V20 é a que mais expande, decidiu-se utilizar esta formulação para testar outros diferentes componentes inorgânicos, dado que estes tendem a prejudicar a expansão da espuma.

Assim prepararam-se as seguintes formulações:

- V23: Formulação igual à V20 com 2 % de caulino D;
- V24: Formulação igual à V20 com 1 % de um composto de siloxano (CS);
- V25: Formulação igual à V20 com 2 % de retardante de chama (FR);
- V26: Formulação igual à V20 com 1,2 % de fibras minerais;


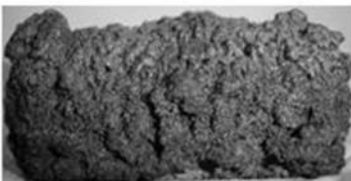



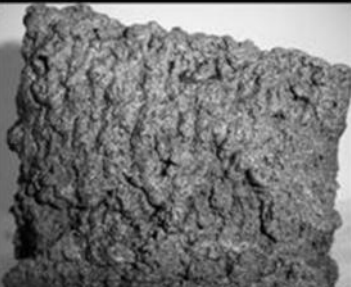
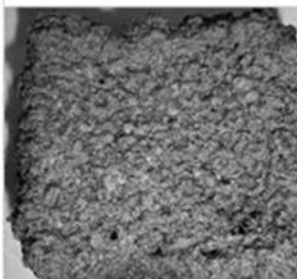

Com estas formulações efetuou-se o teste de medição de espessuras.

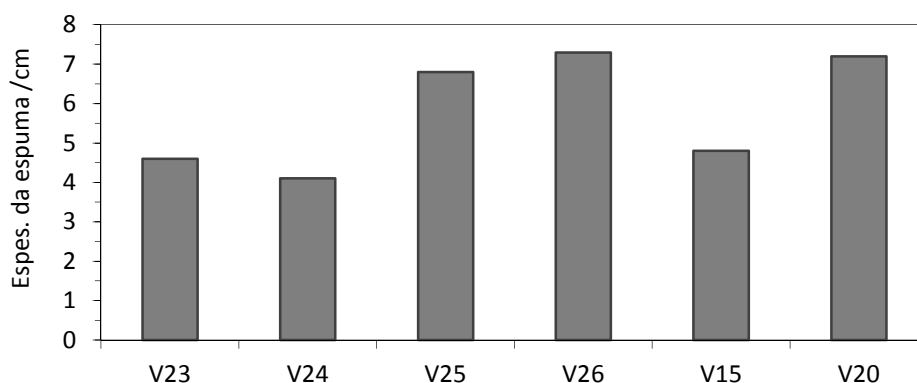
Segundo a Tabela 7. 24, verifica-se que a tinta que expandiu mais foi a V26 (7,3 cm), seguida da V25 que teve também uma expansão bastante elevada – 6,8 cm. Note-se que ambas as formulações tiveram um valor de desenvolvimento semelhante ao da tinta V20 (7,2 cm), concluindo-se que o retardante de chama e as fibras minerais não prejudicam o crescimento da intumescência.

As espessuras das espumas formadas pelas formulações V23 (4,6 cm) e V24 (4,1 cm) não são tão elevadas como na V20, como se pode ver na Tabela 7. 24, mas este comportamento era o esperado, uma vez que se adicionou em cada uma das formulações um composto inorgânico. Apesar deste resultado a espessura da espuma V23 ficou próxima da obtida pela V15 (4,8 cm), concluindo-se que nesta formulação o máximo de percentagem de caulino a adicionar será de 2 % para não obtermos espumas com dimensões muito inferiores aos 5 cm.

No gráfico da Figura 7. 49, podemos avaliar de forma mais perceptível a evolução das formulações em relação à espessura de espuma formada, confirmando-se as conclusões já descritas.

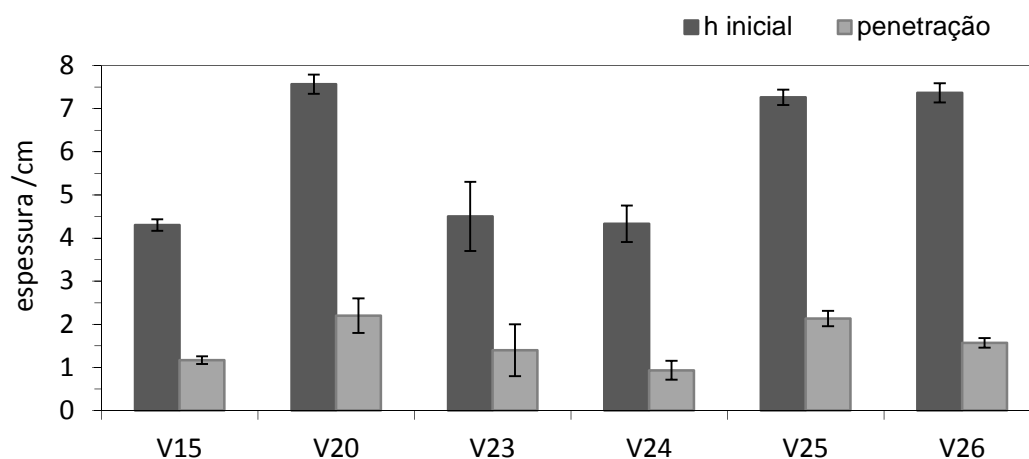
**Tabela 7. 24** - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V23, V24, V25 e V26.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
V23	4,6		
V24	4,1		
V25	6,8		
V26	7,3		



**Figura 7. 49** - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V15, V20, V23, V24, V25 e V26.

Estas novas formulações foram também estudadas segundo o ensaio de resistência ao impacto, cujos resultados são apresentados na Figura 7. 50.



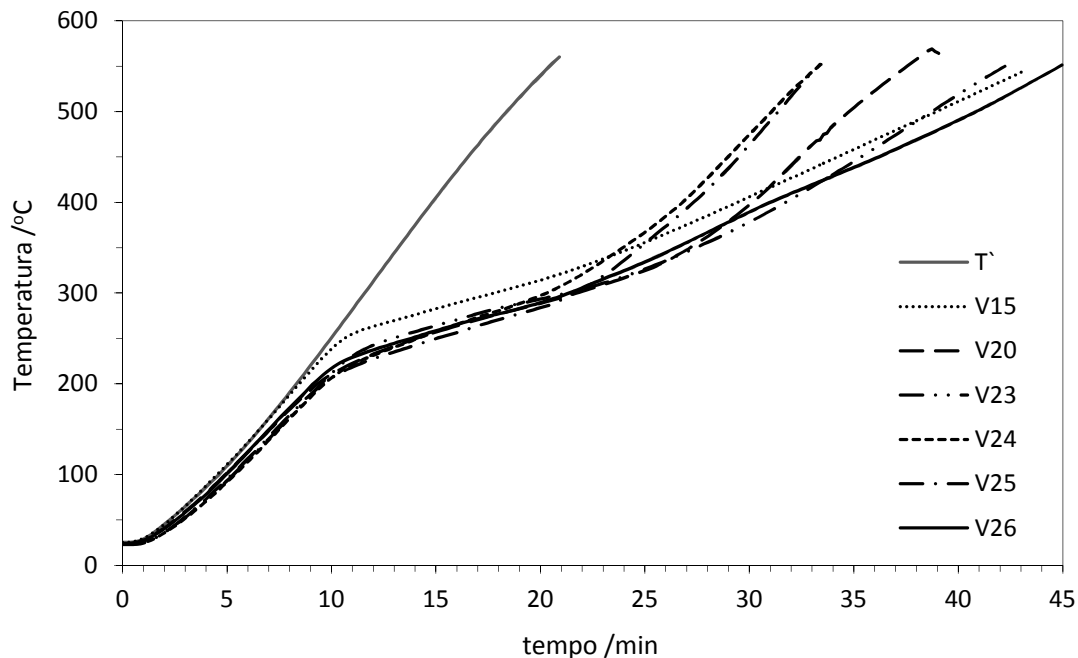
**Figura 7. 50** - Resultados do teste RI das tintas V15, V23, V24, V25, V26 e V20.

Analisando os resultados, verifica-se a existência de formulações com duas gamas de alturas iniciais, uma que varia entre os 7,2 e 7,6 cm de espessura, correspondente às V25 e V26 com um comportamento equivalente à V20. A outra que varia entre 4,2 e 4,3 cm de espessura, correspondente às V23 e V24 e com um comportamento equivalente à V15.

Avaliando o grupo de tintas V25, V26 e V20, nota-se que apesar da espessura inicial ser semelhante, a penetração na espuma V26 é ligeiramente menor pelo que se depreende que as fibras minerais podem fornecer alguma resistência mecânica à espuma.

No grupo de tintas da V23, V24 e V15 nota-se uma ligeira diminuição na penetração da V24 comparativamente à V15, podendo a primeira considerar-se ligeiramente mais resistente. No entanto, note-se que o composto de siloxano adicionado na tinta V24 prejudica bastante a expansão da espuma carbonosa, como podemos observar quando comparamos a espessura (Tabela 7. 24) da V24 com a da V20.

As tintas em estudo foram caracterizadas segundo o teste de isolamento térmico efetuado na mufla da FEUP, cujos resultados estão descritos na Figura 7. 51. Analisando o gráfico verifica-se que até aos 250 °C, no interior do “T” metálico, a taxa de aquecimento da tinta V15 é superior à das restantes (Tabela 7. 25). No entanto, a temperaturas superiores a 250 °C a espuma expande e a taxa de aquecimento mantém-se mais lenta, demorando mais a atingir os 500 °C, mas nesta fase a curva de temperatura já foi prejudicada, porque o retardamento do aquecimento se iniciou a temperaturas superiores às das restantes tintas.



**Figura 7. 51** - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V15, V20, V23, V24, V25 e V26.



**Tabela 7. 25** - Taxa de aquecimento dos provetes durante o teste de RT.

Intervalo de temperaturas	Taxa de aquecimento dos provetes / °C/min					
	V15	V20	V23	V24	V25	V26
25 – 250 °C	21,1	16,0	17,5	16,0	15,1	16,4
250 – 350 °C	7,2	7,6	6,9	10,2	10,4	7,9
350 – 450 °C	10,2	19,2	12,7	20,0	21,2	10,3

Avaliando o comportamento das tintas pela taxa de aquecimento nos intervalos de temperatura referidos na Tabela 7. 25, verifica-se que:

- a taxa de aquecimento da tinta V15 é superior relativamente à das restantes tintas, o que prejudica a proteção das estruturas metálicas antes mesmo de se dar a expansão da espuma carbonosa provocada pela melamina;

- as taxas de aquecimento das tintas V24 e V25 durante o intervalo de tempo entre os 250-350 °C, correspondente à expansão da espuma, são superiores às restantes, o que pode acontecer devido à formação de fissuras na espuma;

- a taxa de aquecimento da tinta V20 durante o intervalo de tempo entre os 350-450 °C, etapa que corresponde à reticulação do APP e libertação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , aumentou significativamente relativamente às restantes indicando que se deve ter formado uma fissura. As taxas de aquecimento das tintas V24 e V25 também são bastante elevadas, o que reforça a ideia de que no intervalo de temperaturas dos 250-350 °C houve a formação de fissuras e por isso, neste intervalo, as temperaturas no interior das estruturas metálicas aumentaram rapidamente.

No final do teste de RT as estruturas metálicas revestidas com as respetivas tintas foram analisadas e a sua Caracterização está sumariada na Tabela 7. 26. Observando os resultados na tabela verifica-se que apesar da tinta V26 ter um resultado muito bom, próximo da tinta N – 41 min 32 s– (tinta comercial de referência), tem uma greta na aresta lateral. Isto pode indicar que se resolvermos este problema o tempo de resistência ao fogo pode aumentar.

**Tabela 7. 26** - Caracterização da espuma carbonosa após o teste de RT de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e gretas.

Tinta	Espessura /cm	Tempo a 500 °C	Gretas
V15	3	38 min 29 s	0
V20	5,5	34 min 48 s	1
V23	4	38 min 42 s	1 (oposta ao termopar)
V24	3,7	31 min 06 s	1 (sobre o termopar)
V25	5,2	31 min 24 s	1 (sobre o termopar)
V26	3,8	40 min 54 s	1 (sobre o termopar)

Os resultados de medição de espessura após o teste de isolamento térmico demonstraram que houve uma elevada contração na espuma carbonosa, o que prejudicou a proteção do aço.

Após os ensaios de RT, conclui-se que a tinta V26 foi a que apresentou um melhor comportamento até ao momento, pois as fibras minerais adicionadas na formulação não prejudicaram a expansão da espuma. Pelo contrário, o caulino e composto de siloxano interferiram com o desenvolvimento da espuma, prejudicando-o.



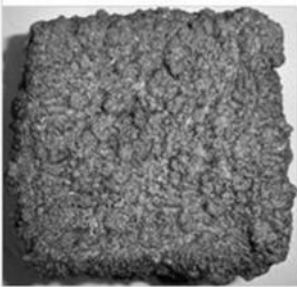


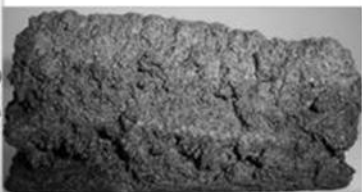


As tintas V24 e V25 foram bastante prejudicadas em termos de tempo pois além de se ter formado uma greta sobre a lateral onde está inserido o termopar, esta desenvolveu-se mais cedo, como se verificou através da Tabela 7. 26. Isto indica que o retardante de chama não teve o efeito desejado.

No sentido, ainda, de compreender um pouco melhor porque é que o retardante de chama não melhorou o comportamento de isolamento térmico na formulação, estudou-se o efeito combinado deste com outros componentes. As formulações preparadas foram as seguintes:

- V27: Formulação igual à V20 com 1 % de nano-sílica Sil-1;
- V28: Formulação igual à V20 com 1 % de Sil-1 e 2 % de FR;
- V29: Formulação igual à V20 com 2 % de FR e 2 % de caulino;
- V30: Formulação igual à V20 com 2 % de FR e 2 % de fibras minerais;

Com estas formulações efetuou-se o teste de medição de espessuras.

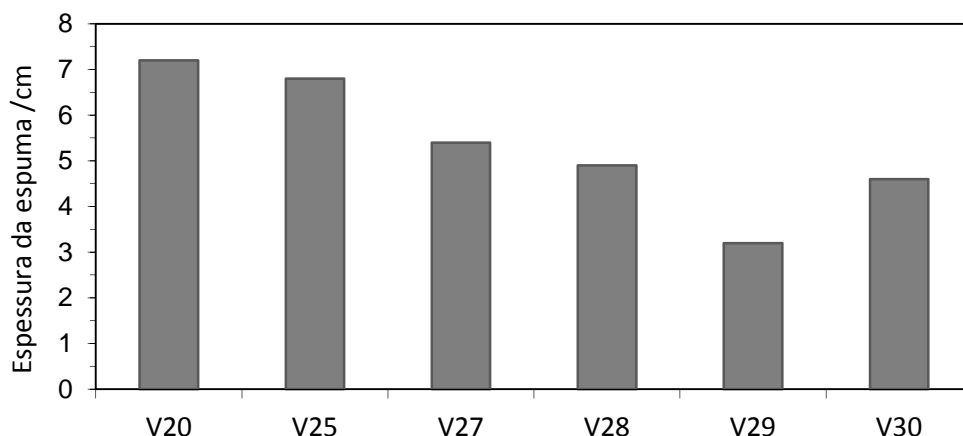
**Tabela 7. 27** - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V27, V28, V29 e V30.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
V27	5,4		
V28	4,9		
V29	3,2		
V30	4,6		

De acordo com a Tabela 7. 27, verifica-se que neste grupo de formulações a tinta que expandiu mais foi a V27 (5,4 cm), seguida da V28 e V30 que tem espessuras semelhantes. A formulação cuja expansão foi mais prejudicada é a que contém o caulino, como seria de prever pelos resultados anteriores.

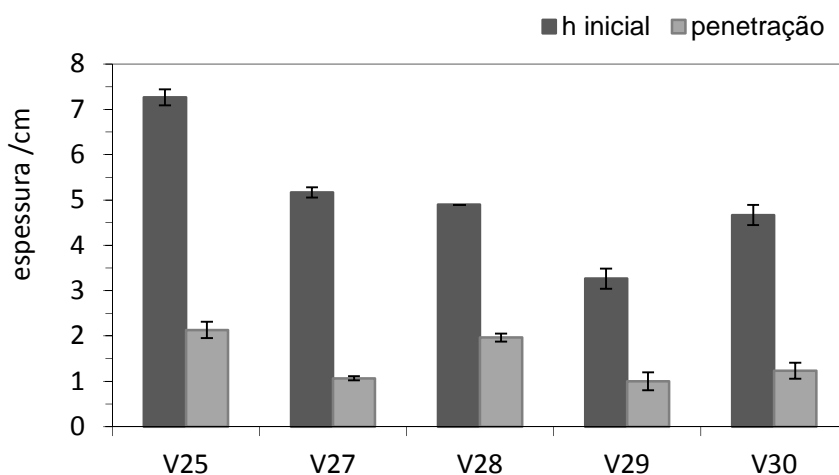
De acordo com estes resultados espera-se que a tinta V29 tenha pior comportamento térmico, uma vez que a barreira de baixa condutividade térmica é menos espessa.

Na Figura 7. 52, comparando o comportamento das tintas V25 e V28, confirma-se que a adição de Sil-1 conjugada com o retardante de chama (V28) prejudica a expansão da espuma num valor o equivalente às fibras minerais (V30) e inferior ao efeito combinado com o caulino (V29).



**Figura 7. 52** - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V20, V25, V27, V28, V29 e V30.

O teste de resistência ao impacto foi efetuado com as espumas provenientes destas novas formulações e está apresentado na Figura 7. 53.

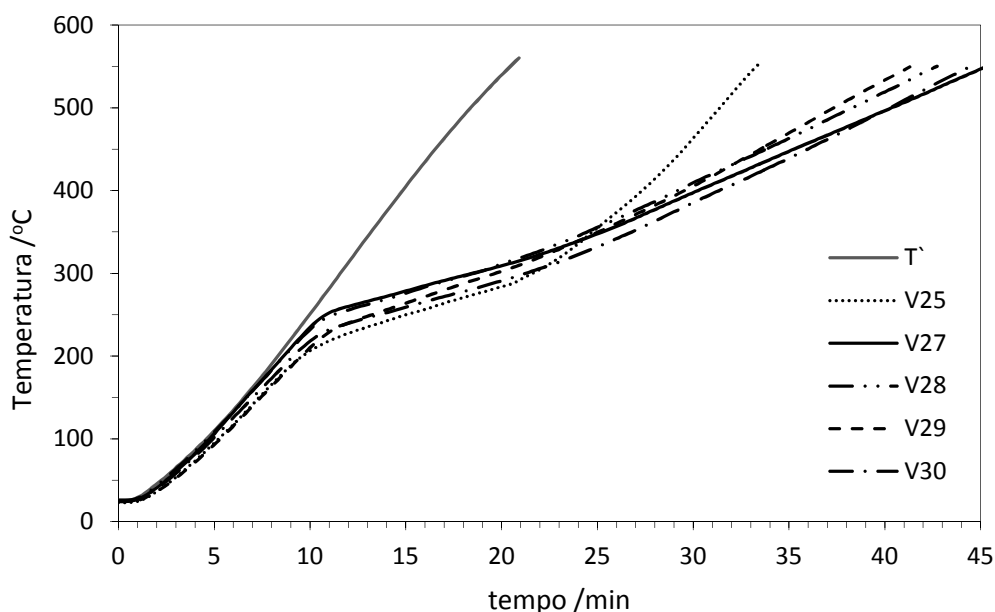


**Figura 7. 53** - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V20, V25, V27, V28, V29 e V30.

A tinta V29 foi a que expandiu menos e apresentou uma menor penetração. Por outro lado, apesar da V28 e da V30 terem um comportamento semelhante em termos de expansão, a nível de impacto a V30 é ligeiramente melhor. Isto pode ter acontecido devido à adição das fibras que parecem causar maior resistência ao impacto.

A adição de retardante de chama parece prejudicar a resistência mecânica, pois comparando a tinta V27, que apenas continha Sil-1, com a tinta V28, que conjuga a presença de Sil-1 com FR, nota-se que a penetração é maior no caso da V28.

Após estes ensaios realizou-se o teste de isolamento térmico a estas tintas. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 7. 54.



**Figura 7. 54** - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V25, V27, V28, V29 e V30.

Analisando os resultados obtidos verifica-se que as tintas que demoraram mais tempo a atingir os 500 °C foram a V30 e a V27. Este resultado é coerente com os resultados de medição de espessura uma vez que estas tintas tiveram uma elevada expansão. No entanto, seria expectável que a tinta V28 tivesse um comportamento semelhante, o que não aconteceu.

A tinta V28 no intervalo de temperatura entre 25-250 °C teve uma taxa de aquecimento mais elevada, contrariamente ao esperado, uma vez que os retardantes de chama são usados para atrasar a ignição, de forma a diminuir a velocidade de queima. Este efeito de menor proteção

da estrutura metálica na fase inicial, por parte da espuma formada, prejudicou o comportamento da proteção térmica da tinta ao longo ensaio. Comparando as taxas de aquecimento (Tabela 7. 28) das tintas V28 e V30 estas são iguais, o que demonstra que se a proteção inicial da tinta V28 fosse melhor o resultado das tintas seria equivalente.

Na tinta V29, como a espuma dilata menos, nota-se que a partir dos 250 °C a taxa de aquecimento começa a aumentar (Tabela 7. 28).

**Tabela 7. 28** - Taxa de aquecimento dos provetes durante o teste de RT.

Intervalo de temperaturas	Taxa de Aquecimento dos provetes					
	V20	V25	V27	V28	V29	V30
25 - 250 °C	16,0	15,1	20,8	19,9	17,0	16,5
250 - 350 °C	7,6	10,4	6,9	7,6	8,5	7,6
350 - 450 °C	19,2	21,2	10,0	10,7	11,9	10,9

No final do teste de RT as estruturas foram analisadas e a sua Caracterização está descrita na Tabela 7. 29. Observando os resultados obtidos, verifica-se que a tinta V27 tem um resultado muito bom – 40 min 24 s, próximo da tinta N – 41 min 32 s– (tinta comercial de referência), mas ainda terá que ser melhorada.

Os resultados de medição de espessura após o teste de isolamento térmico demonstraram que houve uma elevada contração na espuma carbonosa, o que terá prejudicado a proteção do aço.

A tinta V27, apesar de inicialmente ter um comportamento semelhante à V28 (Figura 7. 54), não formou gretas (Tabela 7. 29) o que fez com que a barreira térmica fosse melhor, uma vez que a tinta V28 produziu duas gretas.

Observando os resultados na Tabela 7. 29, verifica-se que apesar da tinta V30 ter um resultado muito bom, próximo da tinta V27, tem uma greta na lateral do termopar. Isto pode indicar que se resolvermos este problema o tempo de resistência ao fogo pode aumentar.

Após os ensaios de RT, conclui-se que a tinta V27 foi a que apresentou um melhor comportamento até ao momento pois não formou gretas. A tinta V30, apesar de ter um tempo de resistência ao fogo bom formou uma greta. Será então importante ultrapassar este problema.

Tal como na formulação V26, a formulação V30 também tem na sua constituição fibras minerais e ambas demonstraram um bom comportamento térmico mas com o problema de gretas. Se se ultrapassar este problema nestas formulações podemos atingir um tempo igual ou superior à melhor tinta do mercado. Portanto, será importante estudar este componente e o seu efeito conjugado com outros aditivos.

**Tabela 7. 29** - Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e gretas.

Tinta	Espessura (cm)	Tempo a 500 °C	Gretas
V20	5,5	34 min 48 s	1
V25	5,2	31 min 24 s	1 (sobre o termopar)
V27	2	40 min 24 s	0
V28	3,2	38 min 18 s	2 (laterais)
V29	1,3	37 min 24 s	0
V30	2,3	40 min 18 s	1 (sobre o termopar)

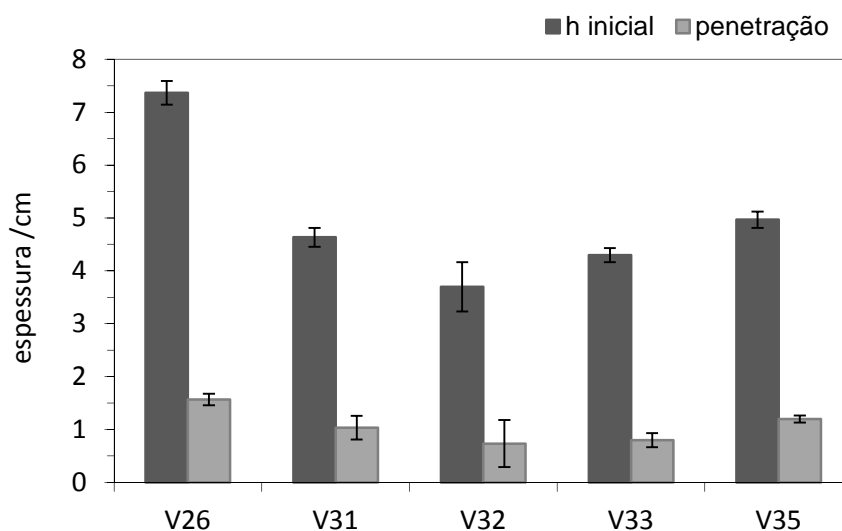
### Minimização de gretas

A tinta V26 apresentou o melhor tempo de isolamento térmico. No entanto, foi prejudicada pela formação de uma greta na aresta lateral, onde se encontrava o termopar. No sentido de minimizar esse problema testaram-se várias formulações a que se adicionaram o composto fosfatado (CF). As formulações preparadas foram as seguintes:

- V31: Formulação igual à V26 com 0,5 % de CF;
- V32: Formulação igual à V26 com 1 % de Sil-1, 0,5 % CF e 2 % de RF;
- V33: Formulação igual à V26 com 1 % de Sil-1 e 0,5 % CF;
- V35: Formulação igual à V26 com 0,6 % de CF;

Com estas formulações efetuou-se o teste de medição de espessuras de intumescência. De acordo com a Tabela 7. 30, verifica-se que neste grupo de formulações todas as tintas expandiram menos do que a V26 (7,3 cm), como era previsto, uma vez que se adicionou um composto inorgânico. As tintas V31 e V35, onde apenas se adicionou o CF, tiveram uma expansão semelhante, com 4,9 e 5 cm. A formulação cuja expansão foi mais prejudicada foi a V33. De acordo com estes resultados espera-se que a tinta V31 e a V35 tenham melhor comportamento térmico que a V32 e V33, uma vez que a barreira de baixa condutividade térmica é maior.

O teste de resistência ao impacto foi efetuado com as espumas provenientes destas novas formulações e está apresentado na Figura 7. 55.

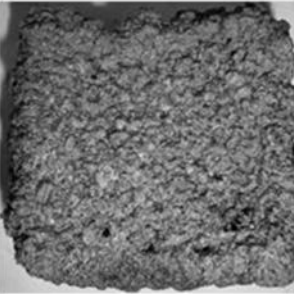







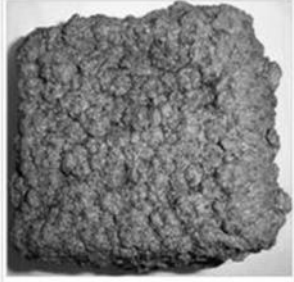



**Figura 7. 55** - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V26, V31, V32, V33 e V35.

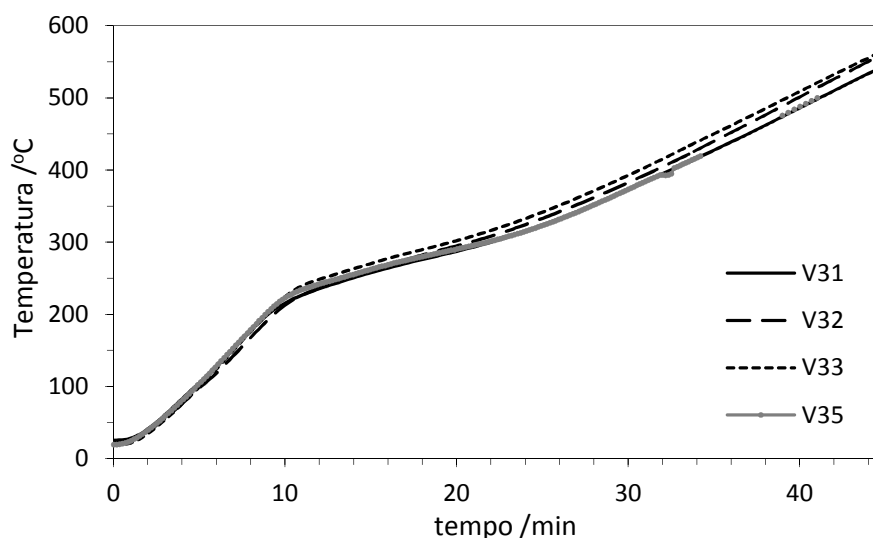
A tinta V32 foi a que expandiu menos e teve uma menor penetração. Por outro lado, apesar da V31 e da V35 terem tido um comportamento semelhante, a V35 expandiu ligeiramente mais logo a penetração também foi ligeiramente superior.



**Tabela 7. 30** - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V27, V28, V29 e V30.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
V26	7,3		
V31	4,9		
V32	4,2		
V33	4,4		
V35	5,0		

Após estes ensaios realizou-se o teste de isolamento térmico. Os resultados estão apresentados na Figura 7. 56.



**Figura 7. 56** - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V31, V32, V33 e V35.

Analisando os resultados obtidos verifica-se que as tintas que demoraram mais tempo a atingir os 500 °C foram a V31 (41 min 12 s) e a V35 (41 min 00 s). Este resultado é coerente com os resultados de medição de espessura uma vez que estas tintas tiveram uma expansão mais elevada que a V32 e V33.

No final do teste de RT as estruturas metálicas revestidas com as respectivas tintas foram analisadas e a sua Caracterização está descrita na Tabela 7. 31. Observando os resultados na tabela verifica-se que a tinta V31 tem um resultado muito bom – 41 min 12 s, próximo da tinta N – 41 min 32 s (tinta comercial de referência), no entanto, tem uma greta na lateral oposta ao termopar.

As tintas em estudo inicialmente tiveram um comportamento térmico semelhante, mas a partir dos 300 °C notou-se que o perfil protegido pelas tintas V32 e V33 aqueceu mais rapidamente.

Após os ensaios de RT, conclui-se que a tinta V31 foi a que apresentou um melhor comportamento até ao momento com um tempo semelhante à tinta de referência, no entanto

formou uma greta. Para obter um resultado ainda melhor, será importante ultrapassar este problema.

**Tabela 7. 31** - Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo a que atinge os 500 °C e ocorrência de gretas.

<b>Tinta</b>	<b>Espessura (cm)</b>	<b>Tempo a 500 °C</b>	<b>Gretas</b>
V31	3	41 min 12 s	1 (oposta termopar)
V32	1,5	40 min 00 s	0
V33	2,3	37 min 18 s	2 (superior e oposta termopar)
V35	3	41 min 00 s	1 (oposta termopar)

Os resultados de medição de espessura após o teste de resistencia térmica demonstram que houve uma certa contração na espuma carbonosa, o que prejudicou a proteção do aço. Uma das opções para melhorar o tempo de resistencia ao fogo será minimizar esta contração, mas antes de estudarmos este parâmetro será importante evitar o problema de formação de gretas. Já foi referido que as gretas estavam relacionadas com a taxa de aquecimento a que espuma se formava, daí a introdução do composto fosfatado que diminui a velocidade de formação das espumas e consequentemente diminui as tensões a que estão sujeitas.

Neste sentido prepararam-se as seguintes formulações:

- V36: Formulação igual à V31 com 0,2 % de CF;
- V37: Formulação igual à V31 com +1,5 % de resina;
- V38: Formulação igual à V37 com 0,2 % de CF;



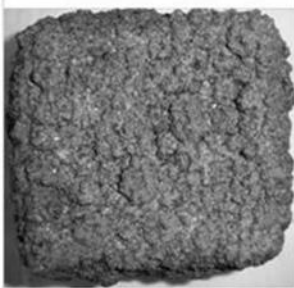

O PVC (pigment volume concentration) de uma tinta é a concentração em volume de pigmentos existentes nas tintas, assim, quanto maior for o PVC, menor será a quantidade relativa de ligante da tinta. O PVC crítico é a concentração máxima em volume de pigmentos que o ligante da tinta consegue envolver, preenchendo todos os interstícios e formando um filme contínuo. Acima do PVC crítico, o revestimento desenvolve poros e o ligante apenas assegura ligação entre alguns pigmentos e cargas. Quanto maior for o PVC que se consegue atingir, menor é a quantidade de ligante necessário para que a tinta cumpra as suas propriedades de serviço. A capacidade de um ligante para manter unidas todas as partículas de

pigmento e cargas de modo a formar um filme com as características desejadas é também designada poder ligante.

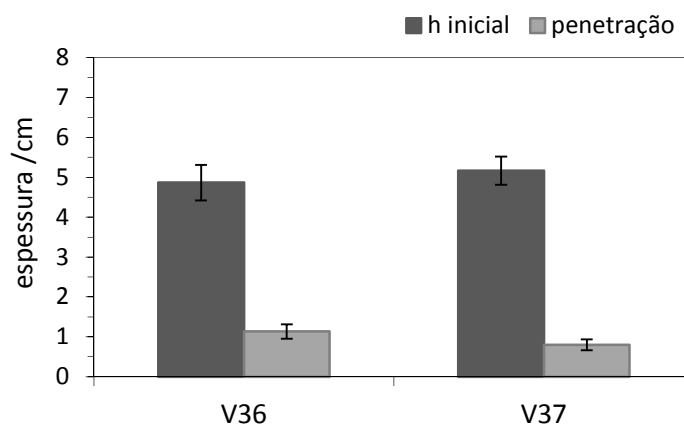
A formulação em estudo é baseada na formulação V20, que tem um PVC de 70,5 %, próximo do PVC crítico – 72 %. Por isso, aumentou-se a quantidade de ligante nas formulações V37 e V38, no sentido de avaliar o efeito na fissuração da espuma.

Na Tabela 7. 32 estão descritos os resultados de espessura de intumescência obtidos para as tintas V36 e V37. Comparando o comportamento das tintas V36 e da V37 com a tinta de base, V31, verifica-se que a V36 não foi afetada em termos de espessura de espuma formada. A tinta V37 expandiu um pouco mais pois, como já tínhamos visto anteriormente, este ligante favorece a formação da espuma intumescente. Como foi visível pela V36 que a adição de 0,2 % de CF não afeta muito a formação da espuma, e como o que pretendíamos estudar era a formação de gretas, este teste não foi efetuado para a tinta V38. Relativamente às gretas, só no teste de isolamento térmico se pode concluir alguma coisa.

**Tabela 7. 32** - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V36 e V37.

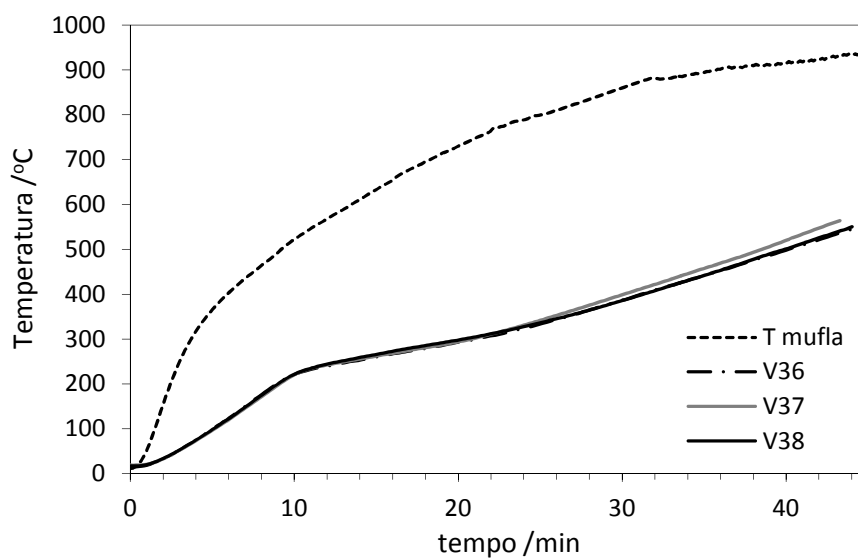
Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
V36	5,0		
V37	5,6		

O teste de resistência ao impacto foi efetuado com as espumas provenientes destas novas formulações e está apresentado na Figura 7. 57. Verifica-se que os resultados são semelhantes.



**Figura 7. 57** - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V36 e V37.

Após estes ensaios realizou-se o teste de isolamento térmico. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 7. 58.



**Figura 7. 58** - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V36, V37e V38.

Analisando os resultados obtidos verifica-se que a tinta que demorou mais tempo a atingir os 500 °C foi a V36 (40 min 12 s). Este resultado verificou-se previsivelmente porque a tinta V37 fissurou mais cedo, levando a um aquecimento mais rápido, apesar de potencialmente expandir mais que a V36.

No final do teste de RT as estruturas metálicas revestidas foram analisadas e a sua caracterização está descrita na Tabela 7. 33. Observando os resultados na tabela verifica-se que o problema das gretas não melhorou com nenhuma das formulações e que a alteração no PVC da tinta prejudica o tempo de proteção, o que se deve em grande parte à contracção da espuma carbonosa.

**Tabela 7. 33** - Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e gretas.

Tinta	Espessura (cm)	Tempo a 500 °C	Gretas
V36	2,8	40 min 12 s	1 (lateral termopar)
V37	3	38 min 36 s	1 (lateral termopar)
V38	2,3	39 min 54 s	1 (lateral termopar)

As tintas em estudo inicialmente tiveram um comportamento térmico semelhante, mas a partir dos 300 °C notou-se que o perfil protegido pelas tintas V37 foi formente prejudicado pela formação da greta e aqueceu significativamente mais rápido. Após estes novos ensaios de RT, verificou-se que a contração das espumas, como já tínhamos visto anteriormente, prejudica bastante a barreira de proteção térmica. Neste sentido os estudos para a diminuição da contração podem beneficiar o tempo de proteção do aço em termos de expansão e possivelmente na diminuição de gretas.

### Minimização da contração da intumescência

No capítulo 6 foi discutida a reação química entre o APP e  $\text{TiO}_2$  que, como foi referido, minimiza a degradação e contração da espuma intumescente devido à formação de pirofosfato de titânio termicamente estável. A substituição parcial do  $\text{TiO}_2$  pelo nano  $\text{TiO}_2$  origina uma diminuição da perda de massa provocada pelo aumento de temperatura. A utilização destes conhecimentos pode ajudar a minimizar a contração da espuma após a decomposição do resíduo carbonoso originando um aumento de tempo na proteção contra o fogo das vigas metálicas.







A relevância da reação do APP com o  $\text{TiO}_2$  para o desempenho de revestimentos intumescentes foi avaliada nas seguintes formulações:

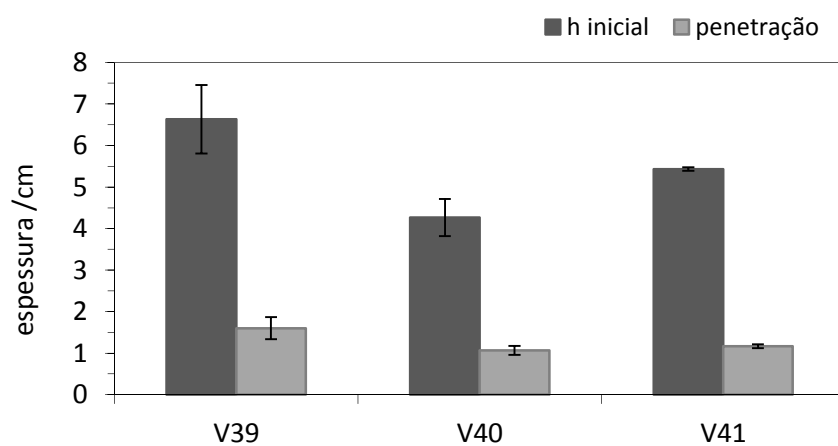
- V39: Formulação igual à V38 com 7,13 % de  $\text{TiO}_2$  e 2,38 % de nano  $\text{TiO}_2$ ;
- V40: Formulação igual à V15 com 9 % de  $\text{TiO}_2$  e 3 % de nano  $\text{TiO}_2$  (utilizou-se a formulação V15 porque não ocorreu formação de gretas nessa formulação);
- V41: Formulação igual à V27 com 6,3 % de  $\text{TiO}_2$  e 3,2 % de nano  $\text{TiO}_2$  (utilizou-se a formulação V27 porque também não ocorreu formação de gretas nessa formulação e tinha bom tempo de isolamento térmico);

Na Tabela 7. 34 estão descritos os resultados de espessura de intumescência obtidos para as tintas V39, V40 e V41. Comparando o comportamento da tinta V39 com a tinta de base V31, verifica-se que a V39 não foi afetada em termos de espessura de espuma formada, pelo contrário, é superior. A tinta V40 expandiu ligeiramente menos que a V15 (4,8 cm – Tabela 7. 21, devido à incorporação do nano  $\text{TiO}_2$  na formulação. Relativamente à V41, nota-se que a expansão foi equivalente à da V27 (5,4 cm – Tabela 7. 27).

O teste de resistência ao impacto foi efetuado com as espumas provenientes destas novas formulações e está apresentado na Figura 7. 59. Verifica-se que em termos de resistência ao impacto a formulação V39 parece ser bastante resistente. A tinta V40 apesar de desenvolver bastante menos que V41 tem uma penetração idêntica.

**Tabela 7. 34** - Dados obtidos no teste de espessura da intumescência para as tintas V39, V40 e V41.

Tinta	Espessura da Espuma (cm)	Vista superior	Vista Lateral
V39	6,4		
V40	4,3		
V41	5,3		

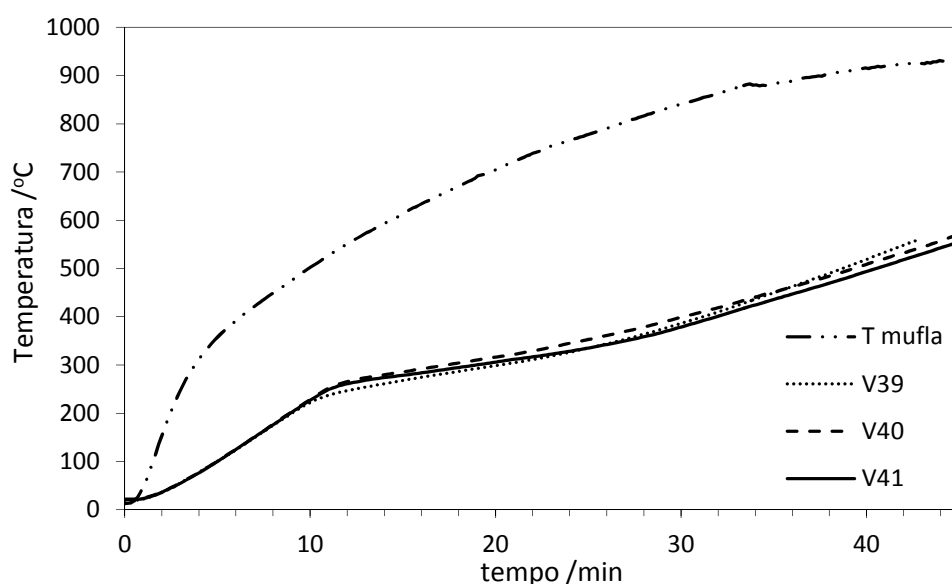


**Figura 7. 59** - Resultados obtidos no teste de medição de espessura para as tintas V39, V40 e V41.



De igual forma, realizou-se o teste de isolamento térmico a estas novas formulações e os resultados estão apresentados na Figura 7. 60.

A tinta V41 entre os 200 e os 300 °C foi a que teve a taxa de aquecimento mais lenta, como se pode observar através da Figura 7. 60, no entanto a partir dos 350 °C começou a aumentar mais rapidamente. A tinta V39 apesar de inicialmente parecer estar a aquecer mais lentamente, a partir dos 10 minutos teve uma taxa de aquecimento mais rápida que as restantes e acabou por obter o pior tempo.



**Figura 7. 60** - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V39, V40 e V41.

As estruturas metálicas revestidas com as respectivas tintas foram analisadas no final do teste de IT e a sua caracterização está descrita na Tabela 7. 35. Observando os resultados na tabela verifica-se que o problema das gretas não melhorou com nenhuma das formulações. No entanto, confirma-se que a contração da espuma foi menor em todos os casos em que se adicionou o nano  $\text{TiO}_2$  e a tinta V41 apesar de ter 2 gretas tem um tempo de isolamento térmico próximo da tinta comercial de referência – 41 min 32 s. É importante notar que o objetivo de obter uma espuma com 5 cm de espessura no final deste teste foi atingido.

**Tabela 7. 35** - Caracterização da espuma intumescente de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e gretas.

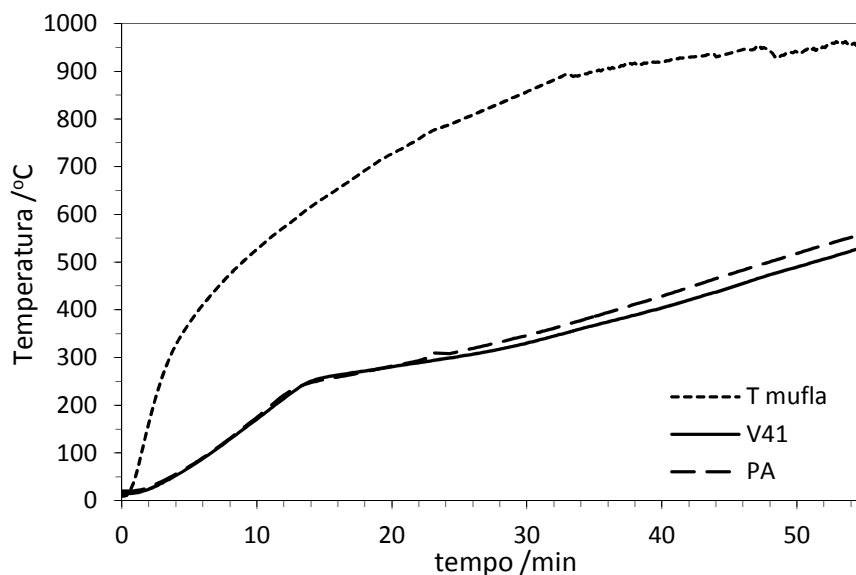
Tinta	Espessura (cm)	Tempo a 500 °C	Gretas
V39	3,8	38 min 42 s	1 (lateral termopar)
V40	3,8	40 min 06 s	1 (lateral termopar)
V41	4,8	41 min 00 s	2 (laterais)

Com o intuito de analisar resultados sem interferência da ocorrência de gretas, colocaram-se os T's no interior da mufla protegidos nas laterais por lâ de vidro (Figura 7. 61).



**Figura 7. 61** – Imagem de um ensaio de RT na mufla com o T' protegido lateralmente por placas de lâ de vidro.

Comparando a tinta V41 e uma nova tinta comercial de referência (PA), nas mesmas condições, observou-se que o comportamento da V41 é melhor que o da tinta PA. Isto acontece devido à contração da espuma ser menor (V41 – 5 cm e PA 2,9 cm). A Figura 7. 62 apresenta o teste de isolamento térmico associado a este ensaio.



**Figura 7. 62** - Curvas do teste de isolamento térmico das tintas V41 e PA.

Face a estes resultados, os ensaios das tintas V31 e V41 no forno da Barnices Valentine, tornaram-se importantes, uma vez que a rampa de temperatura na mufla causa uma maior probabilidade de haver gretas, pois é mais lenta que a do forno da BV e do ensaio oficial. Além disso, em igual comparação das tintas quando submetidas ao teste na mufla, sem possibilidade de formação de gretas vimos resultados melhores em tempo.

Neste sentido preparou-se 2 litros de cada tinta (V31 e V41) e pintaram-se vigas de 55 cm de altura. As vigas foram testadas isoladamente no forno da BV. Os resultados estão apresentados na Tabela 7. 36.

**Tabela 7. 36** - Caracterização da espuma carbonosa de cada uma das tintas: espessura, tempo em que atinge os 500 °C e 550 °C.

Tinta	Espessura (cm)	Tempo a 500 °C	Tempo a 550 °C	Observações/gretas
V31	8	34 min 04 s	39 min 00 s	0
V41	10,5	34 min 42 s	40 min 08 s	Desce 2,5 cm no topo
PA	4,5	31 min 31 s	36 min 48 s	0

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que conseguimos obter tempos melhores do que as melhores formulações no mercado (tinta de referência PA).

### 7.3. Conclusões

A substituição da resina VA pela VD melhora o comportamento da expansão da espuma carbonosa e consequentemente a proteção térmica do revestimento. A viscosidade do agente carbonífero e da resina durante a decomposição do agente expensor tem um papel relevante. A viscosidade deve ser adequada, para os gases libertados pela degradação da melamina consigam fazer expandir ao máximo a espuma carbonosa.

A tinta G4 (5 % de grafite expandida) parece ser a que tem maior desenvolvimento de intumescência, no entanto, é a mais frágil.

O teste de resistência ao impacto permitiu identificar que a incorporação da dispersão de nano-sílica reforça a estrutura da espuma carbonosa, tornando a tinta PDS mais resistente que a PD. Este resultado justificou a otimização de uma nova formulação de tinta intumescente, incluindo a nano-sílica como componente.

O desenho de experiências permitiu fazer uma otimização inicial dos componentes da tinta, evidenciando o efeito de cada um deles na formulação. Após esta otimização prévia, obteve-se uma boa espessura de intumescência, no entanto, a espuma formava gretas, o que foi um dos principais problemas encontrados ao longo de todo o trabalho. Este problema foi minimizado com a incorporação de um composto fosfatado, que retarda a velocidade de formação da espuma intumescente, como se verificou através de termomicroscopia.

Outro dos principais objetivos foi atingir um tempo de 35 minutos (no forno da BV, cuja a curva de aquecimento é a do ensaio oficial) para uma tinta R30. Para tal testou-se a incorporação de caulinos, que não tiveram o efeito esperado pois prejudicavam muito a espessura da espuma intumescente.

A espessura da espuma durante o aumento de temperatura foi um ponto bastante relevante, pois pretendia-se que no final dos ensaios de queima as estruturas tivessem uma espuma de pelo menos 5 cm. Este objetivo era dificultado pela degradação do material carbonoso acima dos 500 °C. Como foi descrito no texto, foram testados aditivos, fibras e retardantes de chama, obtendo-se bons tempos, mas a formulação V31 pareceu distinguir-se e mesmo apresentando uma greta durante o ensaio na mufla, o tempo obtido foi bastante elevado. Este resultado confirmou-se no forno da BV tendo-se obtido um tempo melhor que o da melhor tinta comercial no mercado.

Outra estratégia utilizada foi maximizar a espessura de espuma após a decomposição do material carbonoso, através da formação de uma maior quantidade de produto cerâmico estável. Tal como descrito no capítulo 6, o dióxido de titânio reage com o polifosfato de

amônia formando o pirofosfato de titânio que é um material cerâmico não oxidado a elevadas temperaturas. A substituição parcial do dióxido de titânio normalmente usado nas formulações por  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado permitiu aumentar a área superficial disponível para reação, levando a uma elevada espessura de intumescência final. Este facto retardou o aquecimento da viga metálica, obtendo-se um tempo melhor que o da melhor tinta comercial no mercado.

## Referências

- [1] S. Duquesne, M.L. Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, H. Vezin, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels, Expandable graphite: A fire retardant additive for polyurethane coatings, *Fire and Materials*, 27 (2003) 103-117.
- [2] G. Li, G. Liang, T. He, Q. Yang, X. Song, Effects of EG and  $\text{MoSi}_2$  on thermal degradation of intumescent coating, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 569-579.
- [3] S. PJ, *Fur Praktische Chemie*, 21 (1841) 155.
- [4] J.-w. Gu, G.-c. Zhang, S.-l. Dong, Q.-y. Zhang, J. Kong, Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7835-7841.
- [5] B. Rimez, H. Rahier, G. Van Assche, T. Artoos, M. Biesemans, B. Van Mele, The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism, *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 800-810.
- [6] S. Bourbigot, S. Duquesne, Fire retardant polymers: recent developments and opportunities, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 2283.
- [7] <http://www.asbury.com/Expandable-Flake-Graphite.html>. (consultado em Dezembro 2012)
- [8] E.D. Weil, Fire-Protective and Flame-Retardant Coatings - A State-of-the-Art Review, *Journal of Fire Sciences*, 29 (2011) 259-296.
- [9] C.-S. Chou, S.-H. Lin, C.-I. Wang, Preparation and characterization of the intumescent fire retardant coating with a new flame retardant, *Advanced Powder Technology*, 20 (2009) 169-176.



## **CAPÍTULO 8.**

---





## 8 Conclusões gerais e sugestões de trabalho futuro

O objetivo fundamental deste estudo foi otimizar / desenvolver uma tinta intumescente (R30) com um tempo de resistência ao fogo superior às existentes no mercado e com uma espuma intumescente mecanicamente mais resistente. Como base para esse desenvolvimento, foi necessária a aquisição de conhecimentos em áreas como a incorporação de nano-sílica em dispersões poliméricas e a implementação de novos métodos de caracterização de tintas intumescentes.

As principais conclusões obtidas no âmbito desta tese de doutoramento foram as seguintes:

- O método de estabilização da nano-sílica a pH baixo e adição direta na formulação da tinta intumescente por incorporação pós-síntese é o mais eficiente. O tamanho de partícula é garantido previamente com o recurso a dispersão ultrasónica, que provou ser um método expedito, e não existe aumento de viscosidade durante a adição da emulsão polimérica VD no fabrico da tinta.
- As técnicas de caracterização utilizadas forneceram um extenso conjunto de informações, permitindo o desenvolvimento de uma descrição coerente dos muitos fatores envolvidos no processo de intumescência. As medições reológicas combinadas com as análises mecânicas dinâmicas demonstraram, particularmente, ser uma mais valia no complexo estudo dos sistemas reativos intumescentes.
- As formulações de tintas com ligantes vinílicos deram origem ao desenvolvimento de uma boa intumescência, ao contrário das tintas com a resina acrílica e as estireno-acrílicas. Os ensaios com as diferentes resinas comerciais permitiram concluir que o polímero influencia a viscosidade/elasticidade do meio durante a reação dos componentes da formulação, influenciando dessa forma o desenvolvimento da espuma carbonizada.
- A introdução de nano-sílica numa formulação intumescente leva à formação de pirofosfato de silício, formado a partir da reação do polifosfato de amónia com o dióxido de silício. Este produto não se decompõe a elevadas temperaturas, o que leva a um aumento da massa intumescente que protege o substrato após a decomposição do resíduo carbonizado. Por outro lado, a espessura da intumescência é afetada pela introdução da nano-sílica. Quanto maior a quantidade adicionada, menor é expansão da espuma que se forma, possivelmente devido à alteração reológica causada pela adição da carga inorgânica. No entanto, quanto

maior a quantidade de nano-sílica adicionada, maior a resistência ao impacto da espuma e consequentemente maior a resistência aos danos físicos.

- A reação entre o polifosfato de amónia (APP) e o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) existente na formulação intumescente origina o pirofosfato de titânio, que é um material cerâmico não oxidado a elevadas temperaturas. A incorporação de dióxido de titânio nanoparticulado permite obter um maior rendimento na formação deste resíduo inorgânico termicamente estável, devido à maior área superficial disponível para reação com o APP. Uma substituição parcial do dióxido de titânio da formulação por nano  $\text{TiO}_2$  permite obter um bom compromisso entre aumento da quantidade de produto inorgânico final e o bom desenvolvimento da intumescência. A tinta resultante desta abordagem foi testada no forno da Barnices Valentine, permitindo obter o melhor resultado na proteção passiva contra o fogo (quando comparada com todas as tintas testadas, inclusivé comerciais). Isto deve-se devido à minimização da contração da espuma após a degradação do resíduo carbonizado.

- Por fim, um dos principais problemas encontrados ao longo de todo o trabalho foi a formação de gretas na espuma. Este problema foi minimizado com a incorporação de um composto fosfatado, que retarda a velocidade de formação da espuma intumescente, como se verificou através de termomicroscopia.

Assim, com base nestas conclusões verifica-se que o objetivo de desenvolver uma formulação com um elevado tempo de resistência ao fogo foi atingido. Além disso, verificou-se que a implementação dos nanomateriais melhorou o desempenho mecânico da espuma intumescente formada.

Em termos de trabalho futuro, a otimização da formulação para a resistência ao fogo de 60 e de 120 minutos (R60 e R120), com base neste conhecimentos adquiridos, será importante. No entanto, a quantidade de tinta aplicada para este tipo de ensaio é mais elevada, resultando numa espessura de espuma intumescente também elevada. Isto origina problemas de deslizamento da espuma aplicada em superfícies verticais, o que implicará uma reavaliação das características desejadas para a tinta.

Apenas no final do doutoramento foi possível implementar a utilização dos métodos de DMA e reologia para a caracterização das tintas e das resinas às temperaturas mais relevantes para o desenvolvimento das reações de intumescência. O interesse destas técnicas na interpretação dos comportamentos observados ficou demonstrado, mas o seu pleno potencial apenas

poderá ser aproveitado através de uma utilização mais regular na caracterização destes materiais.